Zur Analytik pharmazeutisch interessierender Kunststoffe

Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Pharmazie
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
Franz-Josef Klein
aus Münster i. W.

1970

Zur Analytik pharmazeutisch interessierender Kunststoffe

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Pharmazie

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Franz-Josef Klein

aus Münster i. W.

1970

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Mai 1970

Dekan: Professor Dr. H. Auterhoff
1. Berichterstatter: Professor Dr. H. Auterhoff
2. Berichterstatter: Professor Dr. E. Graf

FOTODRUCK PRÄZIS Barbara v. Spangenberg KG · Tübingen

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

1.	E i n f ü h r u n g	1
1.1.	Allgemeine Eigenschaften von Kunststoffen und deren Verwendung in der Pharmazie	3
1.2.	Darstellung von Kunststoffen	12
1.2.1.	Polymerisation	12
1.2.2.	Polykondensation	14
1.2.3.	Polyaddition	15
2.	H a u p t t e i l	17
2.1.	Physikalische Methoden zur Charakterisierung von Kunststoffen	17
2.1.1.	Bestimmung der Löslichkeit	17
2.1.2.	Bestimmung der Dichte	18
2.1.3.	Bestimmung der Schmelzintervalle	21
2.1.4.	Verhalten der Kunststoffe beim trockenen Erhitzen und beim Verbrennen	22
2.2.	Chemische Methoden zur Charakterisierung von Kunststoffen	24
2.2.1.	Allgemeine Vorbehandlung der Kunststoffe	25
2.2.2.	Polyaethylen	26
2.2.3.	Polypropylen	27
2.2.4.	Polyvinylchlorid	28
2.2.5.	Polyester	31
2.2.6.	Polycarbonat	44
2.2.7.	Polyurethan	46
2.3.	Vergleichende Betrachtung der Reaktionen	50
2.4.	Schematischer Analysengang	52
2.5.	Praktische Durchführung der Analyse	54
2.6.	Zusammenfassung	58
3.	B e s c h r e i b u n g d e r V e r s u c h e	60

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547609_0009

In den letzten Jahren hat die Verwendung von Kunststoffen als Behälter- und Verpackungsmaterial sowohl für Chemikalien als auch für Medikamente einen starken Aufschwung erlebt. Dies ist vor allen Dingen darauf zurückzuführen, daß die Kunststoffe den herkömmlichen Packmaterialien gegenüber eine Vielzahl von Vorteilen aufweisen, wie Raum- und Gewichtsersparnis, Unzerbrechlichkeit und leichte Vernichtbarkeit. Ein weiterer Vorteil dieser Materialien ist, daß bei der Verpackung nach dem sogenannten Bottle-Pak-Verfahren gearbeitet werden kann, das heißt, daß für das Blasen, das Abfüllen und das Verschliessen nur ein Arbeitsgang nötig ist.

Unter Kunststoffen versteht man allgemein makromolekulare Verbindungen, die entweder durch chemische Umwandlungen von Naturprodukten oder auf rein synthetischem Weg hergestellt werden. Dabei gewinnen die reinen Syntheseprodukte immer mehr an Bedeutung. Die niedrigmolekularen Bausteine dieser Syntheseprodukte werden aus Kohle, Erdöl und Erdgas gewonnen.

Als Geburtsjahr dieses neuen Chemiezweiges kann das Jahr 1922 angesehen werden, in dem STAUDINGER den Begriff des Makromoleküls prägte. Obwohl schon 1912 von KLATTE ein Verfahren zur Darstellung von Polyvinylchlorid ausgearbeitet wurde, konnten die ersten großtechnischen Darstellungen dieses Kunststoffes erst 1930 durchgeführt werden. 1936 wurde das Hochdruckpolyaethylen herausgebracht, 1953 gelang es dann ZIEGLER durch Anwendung der nach ihm benannten Katalysatoren, bei geringem Druck und niederen Temperaturen ein Polyaethylen zu synthetisieren, das dem Hochdruckpolyaethylen in vielen Eigenschaften überlegen ist. In das Jahr 1937 fallen die ersten großtechnischen Darstellungen von Polyamiden und Polyurethanen. Ungesättigte Polyesterharze kannte man schon seit 1936 durch die Patente von ELLIS und FORSTER, 1945 wurden dann die sehr guten Eigenschaften von Terephthalsäureglykolester von WHITFIELD und DICKSON entdeckt. Schließlich gelang es 1954 NATTA mit fast den gleichen Katalysatoren, mit denen ZIEGLER das Niederdruck-

polyaethylen herstellte, ein isotaktisches Polypropylen zu synthetisieren.

Diese synthetischen Kunststoffe, auch Plaste genannt, sind bei Raumtemperatur meist hart. Nach technologischen Gesichtspunkten kann man sie in drei Gruppen aufteilen.

1) THERMOPLASTE.
Bei den Thermoplasten handelt es sich um Kunststoffe, die beim Erwärmen erweichen, um beim Abkühlen wieder zu erhärten, ohne daß eine chemische Veränderung der einzelnen Molekülketten stattfindet. Bei hinreichender Temperaturzufuhr kann der Zustand des plastischen Fließens erreicht werden. Diese Eigenschaften beruhen darauf, daß die einzelnen Makromoleküle hauptsächlich fadenförmig angeordnet sind. Sie sind chemisch nicht miteinander verbunden, sondern werden durch Nebenvalenzkräfte zusammengehalten.
Die temperaturbedingten reversiblen Zustandsänderungen der Thermoplaste spielen bei ihrer Verarbeitung eine wichtige Rolle. Eine weitere Eigenschaft dieser Plaste ist ihre relativ gute Löslichkeit in geeigneten Lösungsmitteln.

2) DUROPLASTE.
Bei den Duroplasten handelt es sich um makromolekulare Verbindungen, die auf eine hinreichende Erhitzung mit einer chemischen Veränderung im Molekülverband reagieren. Die chemische Veränderung, die durch die Wahl geeigneter Katalysatoren auch schon bei Raumtemperatur erzielt werden kann, drückt sich meist in einer mehr oder weniger starken Vernetzung der Molekülketten untereinander aus. Mit zunehmender Vernetzung nehmen aber die thermoplastischen Eigenschaften eines Kunststoffes erheblich ab, so daß stark vernetzte Kunststoffe durch weitere Temperaturerhöhung nicht mehr weich gemacht werden können. Die primäre Erweichung der Duroplaste vor der Vernetzung ist also im Gegensatz zu der Erweichung der Thermoplaste irreversibel.

Außerdem wird die Löslichkeit vernetzter Kunststoffe in vielen Fällen bis auf ein Minimum zurückgedrängt.

3) ELASTOMERE.
Die Elastomere stehen in Bezug auf ihre technologischen Eigenschaften zwischen den Thermoplasten und den Duroplasten. Bei ihnen handelt es sich um Kunststoffe, deren Molekülketten sehr weitmaschig vernetzt, d.h. nur zu einem geringen Teil chemisch miteinander verbunden sind. Die weitmaschige Vernetzung verleiht den Elastomeren gummielastische Eigenschaften, die durch Temperaturzufuhr noch gesteigert werden können. Im Gegensatz zu den Thermoplasten ist es jedoch nicht möglich, durch Temperaturerhöhung ein plastisches Fließen zu erreichen. Die Hauptvalenzkräfte, die die Vernetzung bewirken, können nämlich unterhalb der Zersetzungstemperatur nicht durch Wärmezufuhr aufgehoben werden. Elastomere bleiben also bis zur thermischen Zersetzung elastisch.

1.1. Allgemeine Eigenschaften von Kunststoffen und deren Verwendung in der Pharmazie.

Für die pharmazeutische Praxis von besonderer Bedeutung sind aus technischer Sicht[1)2)] folgende Kunststoffe: 1. Polyaethylen, 2. Polypropylen, 3. Polyvinylchlorid, 4. Polyester, 5. Polycarbonate und 6. Polyurethane.

---

1) H.Mühlemann, Pharmac.Acta Helvetiae 40, 129 (1965)
2) B.Braun, Dtsch.Apotheker-Ztg. 101, 1011 (1961)

Kunststoff	Handelsnamen				
	Bayer	BASF	Hüls	Hoechst	Abkürz.
Polyaethyl.		Lupolen	VestolenA	HostalenG	PE
Polyprop.		Novolen	VestolenP	HostalenPP	PP
PVC		Vinoflex	Vestolit	Hostalit	PVC
Polyester			Vestopal		PETP x)
Polycarbon.	Makrolon				PC
Polyureth.	Desmopan				PUR
	Vulkollan				

x) Terephthalsäureglykolester

POLYAETHYLEN und POLYPROPYLEN bestehen aus Kohlenwasserstoffketten, die mehr oder weniger verzweigt sein können. Bei Polyaethylen unterscheidet man auf Grund der Herstellung zwischen Hochdruck- und Niederdruckpolyaethylen. Hochdruckpolyaethylen wird bei einem Druck von 1200 - 1400 atü und bei Temperaturen zwischen 150 und 200° hergestellt, während die Polymerisation bei Nieder- oder auch Normaldruckpolyaethylen unter Anwendung von Zieglerkatalysatoren schon bei normalem Druck erfolgt. Die nach dem Hochdruckverfahren hergestellten Makromoleküle weisen bedeutend mehr Verzweigungen mittlerer Kettenlänge auf, während die nach dem Normaldruckverfahren hergestellten Verbindungen eine weitgehend lineare, unverzweigte Struktur haben. Eine Folge der geringeren Molekülverzweigung ist der Anstieg der Kristallinität, der bei Niederdruckpolyaethylen 60 - 80 % und bei Hochdruckpolyaethylen 40 - 55 % beträgt. Die Unterschiede beider Polymere im Schmelzpunkt, in der Zugfestigkeit, Härte und Beständigkeit gegen Lösungsmittel sind zum Teil auf die verschiedene Kristallinität zurückzuführen.

Auf Grund seiner natürlichen Flexibilität kann Polyaethylen fast immer ohne einen Zusatz von Weichmachern verarbeitet werden. Auch enthält es zur Stabilisierung in der Regel nur geringe Mengen an Antioxydantien. Ein Gemisch aus Hoch- und Niederdruckpolyaethylen ist außerdem bei 115° sterilisierbar[3].

---

3) E.Soos, Österr. Apotheker-Ztg. 16, 566 (1962)

Dieses Gemisch ist daher für viele Verwendungszwecke in der Pharmazie geeignet, so z.B. zum Einsiegeln von Tabletten, Kapseln und Suppositorien, ferner als Behälter für Augentropfen, Infusions- und Injektionslösungen.

Bei der Herstellung von Polypropylen bereitete es anfangs große Schwierigkeiten, ein Polymerisat von einer einigermaßen hohen Kristallinität zu erhalten. Diese Schwierigkeiten beruhten darauf, daß sich bei der Polymerisation ein vorwiegend ataktisches Makromolekül (Abb. 1) bildete, dessen Methylgruppen vollkommen unregelmäßig angeordnet waren.

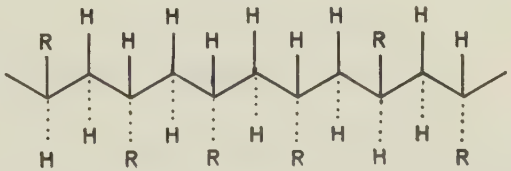


Abb. 1

Durch Anwendung stereospezifisch wirkender Zieglerkatalysatoren ist es schließlich gelungen, ein isotaktisches Polypropylen herzustellen, das auf Grund seiner sterisch weitgehend regelmäßig angeordneten Methylgruppen eine hohe Kristallinität aufwies (Abb. 2).

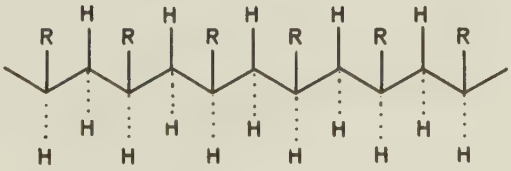


Abb. 2

Polypropylen kann wie Polyaethylen auch ohne Weichmacherzusatz verarbeitet werden; es ist außerdem bis zu 150° thermoresi-

stent[4] und kann ohne äußere Verformung bei 120° sterilisiert werden. Pharmazeutisch wird es als Tropenschutz für Tabletten[5], daneben aber auch als Behälter für Infusions- und Injektionslösungen verwendet[3].

POLYVINYLCHLORID unterscheidet sich durch den Gehalt an Chlor von den beiden vorigen Polymeren. Wie beim Polypropylen die Methylgruppe, so ist beim PVC die sterische Anordnung des Halogens entscheidend für die Taktizität des Makromoleküls. In der Praxis findet man vorwiegend eine syndiotaktische Anordnung des Chlors (Abb. 3).

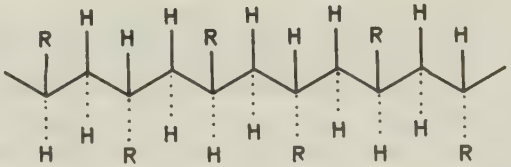


Abb. 3

Durch UV-Bestrahlung und durch Einwirkung von Wärme kommt es bei PVC vornehmlich an den Ansatzstellen einer Seitenkette zur Chlorwasserstoffabspaltung, wodurch sich der Kunststoff verfärbt und brüchig wird (Abb. 4).

---

4) H. von Czetsch-Lindenwald, Österr.Apotheker-Ztg. 15, 593 (1961)

5) S. Allison, Pharmac.Acta Helvetiae 38, 769 (1963)

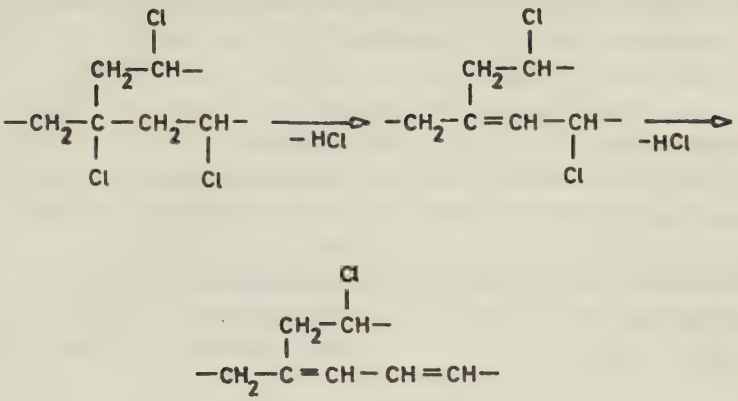


Abb. 4

Der an diesen empfindlichen Stellen des Moleküls abgespaltene Chlorwasserstoff katalysiert weitere HCl-Abspaltung, wobei nun auch die linearen Kettenabschnitte angegriffen werden. Die so entstehenden Polyenketten sind gegen Oxydation sehr empfindlich. Kunststoffe aus PVC enthalten daher fast immer Zusätze von Stabilisatoren und Antioxydantien.

Da Polyvinylchlorid von Natur aus hart und spröde ist, kann es für pharmazeutische Zwecke nur in Verbindung mit Weichmachern zur Anwendung kommen; erst Polymerisate mit 30 - 40 % Weichmacher weisen die nötige Flexibilität auf. Aus diesem Grunde betonen einige Autoren[6)3)], daß PVC für die Lagerung von Infusionslösungen nur sehr bedingt geeignet sei. Im Widerspruch dazu steht, daß es ausgezeichnete Eigenschaften als Behälter für Blutkonserven besitzen soll[7)].

---

6) T.Bersin, K.E.Bucher, H.Schwarz, Arch.Pharmaz. 291, 599 (1958)

7) J.R.Bocquet, J.Pharmac.Belgique 19, 41 (1964)

POLYESTER werden durch Polykondensation aus Dicarbonsäuren und Diolen hergestellt. Die gebräuchlichsten Komponenten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

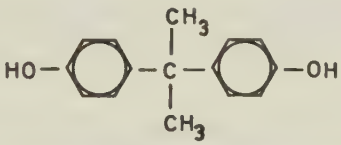
Dicarbonsäuren	Diole
Adipinsäure	Aethylenglykol
Sebacinsäure	Diaethylenglykol
Maleinsäure	Triaethylenglykol
Fumarsäure	Propandiol-1,2
Phthalsäure	Butandiol-1,4 (-1,2 u. -2,3)
Terephthalsäure	Hexandiol-1,6

Bei der Verwendung von Fumar- und Maleinsäure entstehen sogenannte "härtbare" ungesättigte Polyester, die mit polymerisierfähigen Vinylverbindungen, besonders Styrol, bei Gegenwart von Radikalbildnern unter Wärmetönung dreidimensionale glasklare Copolymerisate ergeben. Diese hochvernetzten Produkte besitzen besonders in Kombination mit Glasfasern gute mechanische Eigenschaften.
Als Behältermaterial für Infusions- und Injektionslösungen besitzt vor allen Dingen Terephthalsäureglykolester sehr gute Eigenschaften[3]. Die Probleme liegen bei diesem Kunststoff auf der technischen Seite, da es Schwierigkeiten bereitet, Polyesterfolien von geringer Wandstärke herzustellen.

Bei den POLYCARBONATEN handelt es sich um Kondensationsprodukte, die formell aus Kohlensäure und Dihydroxyverbindungen entstehen. Technisch werden sie hauptsächlich nach zwei Methoden hergestellt. Bei der Umesterung aus Dialkyl- bzw. Diarylcarbonaten mit Dihydroxyverbindungen können nur dann makromolekulare Verbindungen erhalten werden, wenn die Hydroxygruppen so weit voneinander entfernt sind, daß sich keine fünf-

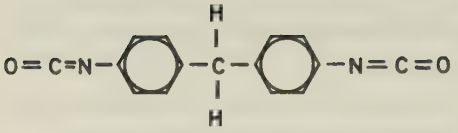
oder sechsgliedrigen cyclischen Verbindungen bilden können. Demnach sind 1,2- und 1,3-Glykole zur Polycarbonatbildung durch Umesterung nicht geeignet.
Nach der zweiten Methode leitet man in eine mit überschüssigem Alkali versetzte Lösung der Hydroxyverbindung Phosgen ein. Diese Methode führt allerdings nur bei aromatischen Dihydroxyverbindungen zum gewünschten Erfolg, mit aliphatischen Diolen werden dagegen Kondensate niedrigen Molekulargewichts erzielt.

Die weitaus häufigste Dihydroxyverbindung, die zur Darstellung von Polycarbonaten verwendet wird, ist das"Bisphenol A", ein 4,4'-Dihydroxydiphenyl-2,2-propan.



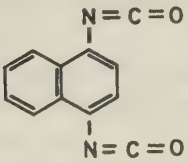
Polycarbonate sind glasklare harte Produkte, die hauptsächlich zur Herstellung von Injektionsspritzen und für medizinische Geräte verwendet werden.

POLYURETHANE werden durch Addition von Di- oder Polyhydroxyverbindungen an Di- oder Polyisocyanate hergestellt. In Analogie zu den Polyestern erhält man aus bifunktionellen Reaktionspartnern lineare Addukte; haben die Ausgangsprodukte dagegen mehr als zwei funktionelle Gruppen, entstehen vernetzte Polyurethane.
Der Vernetzungsgrad und damit die mechanischen Eigenschaften dieser hoch molekularen Produkte werden sehr stark durch die Kettenlänge der Alkohole bestimmt. In der Praxis werden hierzu oft Polyester bestimmter Kettenlänge mit endständigen Hydroxylgruppen verwendet. Als Isocyanate, die als zweite Komponente die Eigenschaften der Polyurethane bestimmen, kommen vornehmlich aromatische Verbindungen in Frage. Die wichtigsten Diisocyanate sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

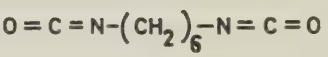


Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat

Phenylen-1,4-diisocyanat



Naphthylen-1,4-diisocyanat



Hexamethylen-1,6-diisocyanat

Ob sich ein Kunststoff zur Verwendung in der Pharmazie oder Medizin eignet, hängt zum großen Teil davon ab, ob er extrahierbare toxische Substanzen enthält.
Der chemische Nachweis dieser Substanzen mit einfach durchzuführenden Methoden wird jedoch dadurch erschwert, daß es sich hierbei um eine große Anzahl chemisch unterschiedlicher Stoffklassen handelt, wie z.B. Weichmacher, Stabilisatoren und anderer Hilfssubstanzen, sowie bei der Herstellung und Verarbeitung entstandener Reaktionsprodukte.

Kunststoffzusätze

UV-Absorber: Benzophenonderivate, Benzotriazolderivate

Weichmacher: monomer: Ester der Phthal-, Adipin-, Sebacin-, Zitronen- und Phosphorsäure.
polymer: Adipinsäurepolyester mit 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol.

Antistatika: Polyaethylenglykole und deren Äther mit Fettalkoholen, Laurinsäureester von Polyaethylenglykolen.

Stabilisatoren: Pb-, Cd- und Ba-Salze, Sn-organische Verbindungen, substituierte Phenole, Ruß.

Daher sind einige Arzneibücher auch zu empfindlichen biologischen Kunststoffprüfungen übergegangen. Abb. 5 gibt eine Übersicht über biologische Prüfungsmethoden von Injektions-, Infusions-, Blutabnahme- und Blutübertragungsgeräten einiger Pharmakopöen sowie eines DIN-Entwurfes des deutschen Normenausschusses der BRD. In diesen DIN-Entwurf sind weiterhin Prüfvorschriften auf Dichtigkeit gegen Mikroorganismen sowie auf Verträglichkeit am isolierten Froschherzen aufgenommen.

	Prüfung auf			
	Pyrog. Stoffe	Hämolyt. wirkende Stoffe	Sterilität	Verträglichk. an Mäusen
USP 1965	X		X	
Gall. 1965	X			X
Nord. 1964	X	X	X	X
N.F. 1965	X		X	
DIN-Entw.	X	X		X

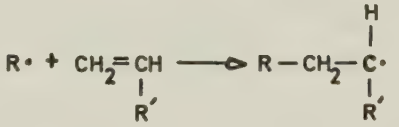
Abb. 5

1.2. Darstellung von Kunststoffen

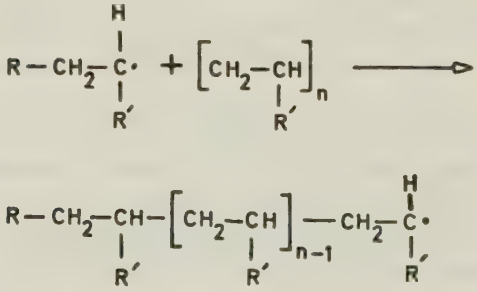
Bei der Darstellung von Kunststoffen unterscheidet man drei durch die chemischen Eigenschaften der einzelnen niedrigmolekularen Grundmoleküle bedingte Bauprinzipien.

1.2.1. Polymerisation

Bei der Polymerisation liefern ungesättigte aliphatische wie auch cyclische Verbindungen die Grundmoleküle. Sie kann über Radikale oder über Ionen erfolgen. Bei beiden Verfahren ist die Aktivierung der Doppelbindung Voraussetzung.
Die RADIKALKETTENPOLYMERISATION wird häufig durch Radikalbildner, zuweilen aber auch schon durch Bestrahlen mit UV-Licht oder durch einen Wärmestoß ausgelöst, und beginnt mit folgender Startreaktion:

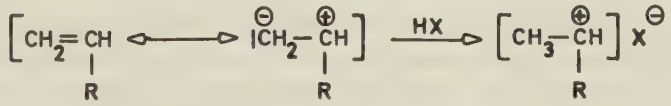


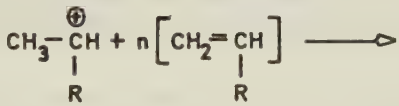
Der Aufbau der Kette geschieht durch Wachstumsreaktionen, bei denen sich weitere monomere Einheiten an das jeweils gebildete Radikal anlagern.

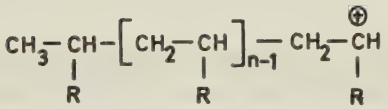


Der Kettenabbruch erfolgt durch Reaktion zweier Makroradikale, und zwar entweder durch Kombination oder durch Disproportionierung, wobei ein olefinisches und ein gesättigtes Teilstück entsteht. Die Radikalbildner treten als Endgruppen im Polymerisat auf.

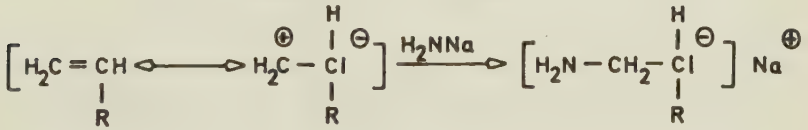
Bei der IONENKETTENPOLYMERISATION kann die Doppelbindung grundsätzlich sowohl durch saure als auch durch basische Katalysatoren aktiviert werden. Bei der sauren Katalyse z.B. durch Protonen- oder Lewissäuren entsteht zunächst ein Carbonium-Kation; man spricht von einer kationoiden Ionenkettenpolymerisation. Der Kettenabbruch erfolgt durch ein Anion.

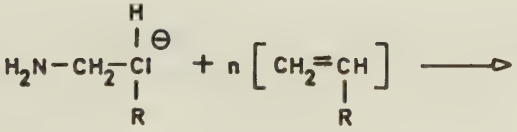


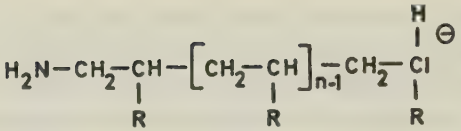




Bei der Verwendung eines basischen Katalysators, z.B. Alkali- oder Lewisbasen, bildet sich ein Carbeniat-Anion; man spricht folglich von einer anionoiden Ionenkettenpolymerisation, bei der Kettenabbruch durch ein Kation erfolgt.



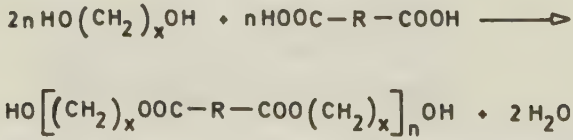




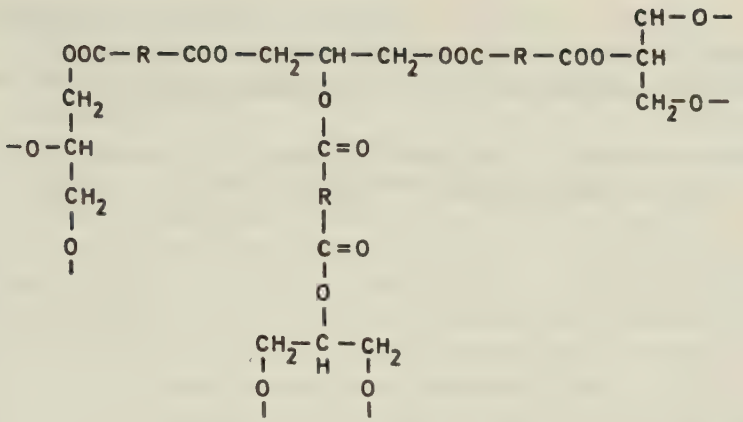
Nach diesen Reaktionsmechanismen entstehen Olefinketten wie Polyaethylen und Polypropylen, ferner Polyvinylchlorid und Polystyrol.

1.2.2. Polykondensation

Haben die in Reaktion tretenden Partner jeweils nur eine funktionelle Gruppe, so entsteht bei der Kondensation eine niedrigmolekulare Verbindung. Eine Polykondensation wird erst dann möglich, wenn die in Reaktion tretenden Partner mindestens zwei funktionelle Gruppen haben, wie z.B. Diole und Dicarbonsäuren.



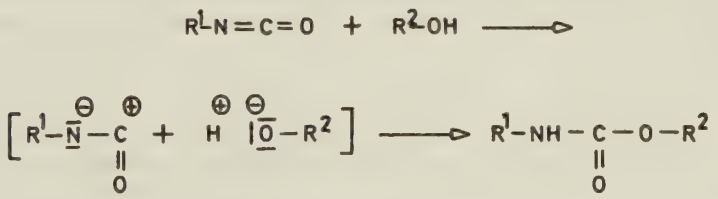
Enthalten die Grundmoleküle jedoch mehr als zwei funktionelle Gruppen, wird die Kondensation komplizierter, da das Wachstum der Makromoleküle nicht mehr nur in einer Dimension erfolgt, vielmehr Vernetzung eintritt.



Zu den Kunststoffen, die durch Polykondensation gewonnen werden, gehören die Polyester wie auch die Polycarbonate.

1.2.3. Polyaddition

Wie bei der Polykondensation, so ist auch bei der Polyaddition der Aufbau eines Makromoleküls nur dann möglich, wenn die in Reaktion tretenden Grundmolekel mindestens bifunktionell sind. Die Verknüpfung der reaktiven Gruppen erfolgt hier ohne Abspaltung neuer Moleküle. Dafür kann man häufig die Verschiebung eines Wasserstoffatoms beobachten.



Eine typische Polyaddition ist die Reaktion eines Diisocyanates mit einem Diol zu einem Polyurethan.

Analog zur Polykondensation können auch bei der Polyaddition Grundbausteine mit mehr als zwei funktionellen Gruppen miteinander reagieren, wobei dann ebenfalls vernetzte Produkte entstehen.
Zu den Kunststoffen, die durch Polyaddition hergestellt werden, gehören hauptsächlich Polyurethane und Epoxidharze.

2. H a u p t t e i l

2.1. Physikalische Methoden zur Charakterisierung von Kunststoffen.

Die zur Kunststoffanalytik herangezogenen physikalischen Methoden können in zwei große Gruppen eingeteilt werden.
Zu der ersten Gruppe gehören die Methoden, die ohne großen apparativen Aufwand in jedem Laboratorium durchgeführt werden können. Hierunter fallen vor allen Dingen Lösungsversuche, die Ermittlung der Dichte, der Schmelzintervalle und eventuell noch der Molekulargewichte. Diese Eigenschaften sind bei makromolekularen Verbindungen jedoch sehr stark vom Polymerisationsgrad, von der Verzweigung bzw. der Vernetzung wie auch von der sterischen Anordnung der einzelnen Molekülketten abhängig und können selbst bei Kunststoffen des gleichen Typs erhebliche Schwankungen aufweisen. Auf Grund dieser Bestimmungen allein können daher weder eindeutig qualitative noch quantitative Aussagen gemacht werden.
Zu den Charakterisierungsmethoden dieser Art gehört noch das Verhalten der Kunststoffe beim trockenen Erhitzen und beim Verbrennen unter Beobachtung der dabei entweichenden Gase.

Die Bestimmung der Molekulargewichte gehört bei den Makromolekülen eigentlich schon zu der zweiten Gruppe von physikalischen Methoden, die nur mit größerem apparativem Aufwand durchführbar sind. Wichtig in dieser Gruppe sind weiter die UV- und IR-Spektroskopie sowie in neuerer Zeit die Gaschromatographie.

2.1.1. Bestimmung der Löslichkeit

Das Verhalten von Kunststoffen gegenüber Lösungsmitteln ist für deren Analytik von nicht geringer Bedeutung, da in einigen Fällen von der Löslichkeit auf die Art eines Kunststoffes ge-

schlossen werden kann. So sind z.B. ausgehärtete Duroplaste in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, während für Thermoplaste meist ein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden kann. Außerdem ist das Lösungsmittel eine wichtige Voraussetzung für die Durchführung chemischer Reaktionen.
Da bei dem Lösungsvorgang die zwischenmolekularen Kräfte der einzelnen Makromoleküle durch das Lösungsmittel überwunden werden müssen, kann der chemische Charakter des zu lösenden Moleküls Hinweise auf die Art des zu verwendenden Lösungsmittels geben. So lösen sich z.B. Kunststoffe mit polaren Gruppen eher in polaren Lösungsmitteln als beispielsweise in Kohlenwasserstoffen. Die Löslichkeit von Kunststoffen in bestimmten Lösungsmitteln deduktiv exakt vorauszusagen, ist allerdings nicht möglich.
Abb. 6 gibt Auskunft über die Löslichkeit verschiedener Kunststoffe in üblichen Lösungsmitteln.
Die Lösungsversuche wurden sowohl in der Kälte als auch in der Siedehitze bei einer Konzentration von 0,5 % durchgeführt. Die Abstufungen von "sehr gut" bis "genügend" wurden auf Grund der jeweiligen Lösungsgeschwindigkeiten der entsprechenden Lösungsmittel getroffen.

2.1.2. Bestimmung der Dichte

Bei porösen, faserigen und körnigen Stoffen wird zwischen der "Reindichte" und der "Rohdichte" unterschieden. Die Reindichte wird auf das Volumen des Feststoffes allein bezogen, die Rohdichte auf das Volumen der ganzen Stoffmenge einschließlich der Zwischenräume (z.B. Poren)[8]. Die Formstücke dürfen allerdings keine sichtbaren Einschlüsse aufweisen. Bei der Prüfung von Kunststofferzeugnissen interessiert im allgemeinen nur die Rohdichte. In Abb. 7 sind die Werte der Rohdichte verschiedener Kunststoffe zusammengefaßt.

---

8) Handbuch der BASF Kunststoffe, 6.Auflage (1963) Seite 226

	Polyaethylen	Polypropylen	Polyvinylchlorid	Polyester	Polycarbonat	Polyurethan
Benzylalkohol	ungenügend	ungenügend	gut +	gut +	gut +	gut +
Chloroform	ungenügend	ungenügend	ungenügend	gut +	gut	gut
Cyclohexanon	gut +	gut +	gut	gut +	gut	gut
Dekalin	gut +	gut +	ungenügend	ungenügend	ungenügend	ungenügend
Dimethylformamid	ungenügend	ungenügend	gut	gut +	gut +	sehr gut
Dimethylsulfoxid	ungenügend	ungenügend	sehr gut	gut +	gut	gut +
Dioxan	ungenügend	ungenügend	gut	ungenügend	gut	gut
Methylenchlorid	ungenügend	ungenügend	ungenügend	ungenügend	sehr gut	ungenügend
Tetrahydrofuran	ungenügend	ungenügend	sehr gut	ungenügend	gut	ungenügend
Tetralin	gut +	gut +	gut	gut +	gut +	gut
Toluol	gut +	gut +	ungenügend	ungenügend	gut +	sehr gut
Trichloraethylen	ungenügend	ungenügend	ungenügend	ungenügend	gut	ungenügend
Xylol	gut +	gut	ungenügend	ungenügend	gut +	sehr gut

Abb. 6: Löslichkeit von Kunststoffen
+: Kunststoff fällt beim Erkalten wieder aus.

	Rohdichte g/cm^3	
	Eigene Ergebnisse	Literatur
Niederdruckpolyaethylen	0,96	0,94-0,96
Hochdruckpolyaethylen	0,92	0,91-0,92
Polypropylen	0,89	0,89-0,91
Polyvinylchlorid	1,39	1,38-1,41
Terephthals.glykolester	1,39	1,38-1,40
Polycarbonat	1,20	1,20
Polyurethan (Vulkollan 18)	1,25	

Abb. 7: Rohdichte einiger Kunststoffe

Die Bestimmungen wurden nach zwei Methoden durchgeführt. In beiden Fällen wurden würfelförmige Probestückchen mit einer Kantenlänge von 2-4 mm benutzt.

Pyknometermethode

(für Kunststoffe mit einer Dichte >1)
Es wurde das von der Probe verdrängte Flüssigkeitsvolumen durch Wägung bestimmt. Da dieses Verfahren nur auf Kunststoffe mit einer Dichte >1 angewandt wurde, diente Wasser als Prüfflüssigkeit. Um die Oberflächenspannung des Wassers herabzusetzen, und dadurch die Absorption von Luftbläschen an den einzelnen Probeteilchen zu verhindern, wurde ein Tropfen eines Detergens der Prüfflüssigkeit zugesetzt.

Schwebemethode

(für Kunststoffe mit einer Dichte <1)
Durch Zugabe einer spezifisch schwereren zu einer bestimmten Menge einer spezifisch leichteren Flüssigkeit wurde ein Ge-

misch hergestellt, in dem die jeweiligen Probestückchen sich gerade in der Schwebe befanden. Die Dichte der Flüssigkeitsmischung wurde dann entweder mit dem Pyknometer bestimmt oder einer vorher experimentell aufgestellten Eichkurve entnommen. Der Vergleich der so ermittelten Werte mit den Angaben aus der Literatur zeigt nur geringfügige Abweichungen.

2.1.3. Bestimmung der Schmelzintervalle

Im Gegensatz zu niedrigmolekularen Verbindungen besitzen Makromoleküle nur selten einen scharfen Schmelzpunkt, da sie meist in nicht oder nur wenig kristallisierter Form vorliegen. Die Schmelzbereiche der einzelnen Kunststoffe wurden mit einem Kofler-Heiztisch-Mikroskop ermittelt. Dabei wurde so vorgegangen, daß bis etwa 10° unter dem zu erwartenden Schmelzpunkt die Temperatur rasch gesteigert und danach darauf geachtet wurde, daß die Temperaturerhöhung 2° in der Minute nicht überschritt. Abb. 8 gibt eine Aufstellung der eigenen Untersuchungen und Angaben aus der Literatur.

Kunststoff	Schmelzpunkte	
	Eigene Ergebnisse	Literatur
Niederdruck-Polyaethylen	130-140°	125-135°
Hochdruck-Polyaethylen	110-115°	105-120°
Polypropylen	160-170°	165-175°
Polyvinylchlorid	210-215° (Gelbfärbung)	ca. 215°
Polyester (Terephthals.glykolester)	260-265°	250-260°
Polycarbonat (Bisphenol A-Typ)	225°	225°
Polyurethan (Desmopan 295)	230-240°	220-235°

Abb. 8: Schmelzpunkte von Kunststoffen

Beim Vergleich der Werte zeigen sich nur geringfügige Abweichungen. Die bei Polyvinylchlorid beobachtete Gelbfärbung ist auf intramolekulare HCl-Abspaltung zurückzuführen (vergl. S. 6 bis 7).

2.1.4. Verhalten der Kunststoffe beim trockenen Erhitzen und beim Verbrennen.

Bei dieser Prüfung kann man sowohl aus dem rein äußerlichen Verhalten der einzelnen Proben wie Aufblähen und Abtropfen beim Erhitzen wie auch aus der Flammenfärbung beim Verbrennen wichtige Hinweise erhalten. Da sich manche Kunststoffe außerdem noch durch Pyrolyse zersetzen lassen, kann die Beobachtung der hierbei entweichenden Schwaden sehr aufschlußreich sein. Bei der Durchführung der Prüfung ist darauf zu achten, daß die Proben nicht zu schnell erhitzt werden, da sonst charakteristische Reaktionen leicht übersehen werden. Sowohl das trockene Erhitzen als auch das Verbrennen wurde auf der Sparflamme eines Bunsenbrenners durchgeführt. Die Reaktion der Schwaden wurde mit Universalindikatorpapier geprüft.

Verhalten der Kunststoffe beim trockenen Erhitzen und beim Verbrennen

	Polyaethylen	Polypropylen	Polyvinyl-chlorid	Polyester	Polycarbonat	Polyurethan
Langsames Erhitzen im Reagenzglas	schmilzt farblos	schmilzt farblos	schmilzt dunkelbraun	schmilzt zunächst farblos, dann dunkelbraun	schmilzt farblos, wird zäh	schmilzt unter Zersetzung
Geruch der Schwaden	schwach nach Paraffin	schwach nach Paraffin	nach Chlorwasserstoff	süßlich, esterartig	phenolartig	stechend nach Isocyanat
Reaktion der Schwaden	neutral	neutral	stark sauer	zunächst neutral, dann sauer	neutral, nur zu Anfang sauer	alkalisch
Langsames Erhitzen in offener Flamme	tropft brennend ab	tropft brennend ab	färbt sich braun bis schwarz	schmilzt, tropft ab	verkohlt nach Zersetzung	schmilzt, tropft ab
Entzünden in offener Flamme	brennt nach Entzünden mit blauem Kern, Flamme leuchtend	wie bei Polyaethylen	brennt in der Flamme, erlischt außerhalb, Flamme grün	brennt mit heller Flamme weiter, rußt	brennt in der Flamme, erlischt außerhalb, rußt, wirft Blasen	brennt nach Entzünden weiter

2.2. Chemische Methoden zur Charakterisierung von Kunststoffen.

Die erste systematische nach analytischen Gesichtspunkten vorgenommene Einteilung der Kunststoffe geht auf BANDEL[9] zurück. Danach werden die Kunststoffe nach enthaltenen Heteroelementen in zehn Gruppen eingeteilt. Die Gruppe, die außer Kohlenstoff noch Wasserstoff und Sauerstoff enthält, wird auf Grund der unterschiedlichen Verseifungszahlen der einzelnen Polymere in drei Untergruppen aufgegliedert, und zwar in Gruppen mit der Verseifungszahl 0, 0 bis 200 und über 200. Die einzelnen Gruppen und Untergruppen versucht der Verfasser durch quantitative Aussagen und einige Sinnesprüfungen weiter aufzuschlüsseln. NITSCHE und TOELDTE[10] versuchen, makromolekulare Stoffe durch Bestimmung ihrer Löslichkeit und nachfolgender Ermittlung ihrer Fällungszahlen durch fällungstitrimetrische Bestimmungen zu charakterisieren. Dem gelösten Kunststoff wird dabei so lange ein Fällungsmittel, das sich mit dem Lösungsmittel in jedem Verhältnis klar mischen lassen muß, hinzugegeben, bis eine genau definierte Trübung auftritt. Die Vergleichsflüssigkeit wird durch Fällen von n/1000 Natriumchloridlösung mit n/1000 salpetersaurer Silbernitratlösung hergestellt.

Eine differenziertere Anleitung zur analytischen Untersuchung unbekannter Kunststoffe gibt KUPFER[11], wobei er sich in starkem Maße an die Nachweisverfahren der klassischen Analyse anlehnt, auf der anderen Seite aber auch Gebrauch von der Ultraviolett- und Infrarotspektroskopie macht. Als Gerüst für die Untersuchung unbekannter Muster gibt er folgende Vorproben und Einzelbestimmungen an:

1. Prüfung auf Farbe, Geruch usw.
2. Qualitativer Nachweis der Heteroelemente nach einem Lassaigne-Aufschluß.

---

9) G.Bandel, Angew. Chem. 51, 570 (1938)
10) R.Nitsche, W.Toeldte, Kunststoffe 40, 29 (1950)
11) W.Kupfer, Z.analyt.Chem. 192, 219 (1963)

3. Quantitative Bestimmung der Elemente.
4. Bestimmung der Asche oder Sulfatasche und qualitativer Nachweis der Kationen.
5. Bestimmung der Verseifungszahl.
6. Trockenes Erhitzen im Glührohr.
7. Nachweis und Bestimmung von Strukturen und funktionellen Gruppen.
8. Untersuchung der Löslichkeit.

Seit einiger Zeit werden auch gaschromatographische Untersuchungen auf dem Gebiet der Kunststoffanalytik, vor allen Dingen im Zusammenhang mit vorheriger Pyrolyse[12,13] durchgeführt. Diese Methode, bei der die Kunststoffe zunächst thermisch gespalten und die einzelnen Bruchstücke dann gaschromatographisch aufgetrennt werden, erlaubt in vielen Fällen ein qualitatives Erkennen der Polymere in besonderem Maße dann, wenn die Chromatogramme geeigneter Vergleichssubstanzen zur Verfügung stehen[14]. Eine wesentliche Erweiterung dieses Verfahrens stellt die linear temperaturprogrammierte Pyrolyse dar[15,16].

2.2.1. Allgemeine Vorbehandlung der Kunststoffe

Um die Oberfläche der zu untersuchenden Stoffe zu vergrößern und ihre Reaktionsfähigkeit zu steigern, wurden die Kunststoffe bei den eigenen Untersuchungen zunächst in einem entsprechenden Lösungsmittel meist in der Siedehitze gelöst und anschließend entweder durch Zugabe eines Fällungsmittels oder durch langsames Abkühlen wieder ausgefällt. Dabei wurden

---

12) J.Voigt, Kunststoffe 51, 18 (1961)
13) H.Feuerberg, H.Weigel, Z.analyt.Chem. 199, 121 (1964)
14) J.Voigt, Kunststoffe 51, 314 (1961)
15) E.W.Cieplinki, Z.analyt.Chem. 205, 357 (1964)
16) J.Voigt, Kunststoffe 55, 458 (1965)

sowohl feinkörnige Niederschläge wie auch voluminöse amorphe Ausfällungen erhalten. (Abb. 9).

	Lösungsmittel	Fällungsmittel	Methode
Polyaethylen	Tetralin	Aethanol	A
Polypropylen	Tetralin	Aethanol	A
Polyvinylchlorid	Tetrahydrofuran	Methanol	A
Polyester	Benzylalkohol	Aethanol	A
Polycarbonat	Benzylalkohol		B
Polyurethan	Dimethylformamid		B

Abb. 9

Da viele Kunststoffe Zusätze von Weichmachern, Stabilisatoren und dergl. enthalten, die ein falsches Analysenergebnis vortäuschen könnten, mußten diese Hilfsstoffe möglichst quantitativ aus den Analysensubstanzen extrahiert werden. Dies konnte durch die Umfällung nur unvollständig erreicht werden. Deshalb wurde anschließend noch mit Äther und Alkohol nacheinander im Soxhlet extrahiert.

2.2.2. Polyaethylen

Da auf Grund der chemischen Struktur Abbaureaktionen zu charakteristischen Spaltstücken beim Polyaethylen nicht möglich sind, ist man bei der Analytik dieses Kunststoffes hauptsächlich auf physikalische Methoden angewiesen. Charakteristisch für die chemischen Methoden ist nur, daß alle Reaktionen, die auf die nachstehend behandelten Kunststoffe angewandt wurden, bei Polyaethylen versagen.

2.2.3. Polypropylen

Beim Propylenmolekül bietet sich der oxidative Abbau der C-Methylgruppen zur Essigsäure und deren qualitativer Nachweis an.
Die Methylgruppenoxidation konnte im Prinzip nach der von KUHN und L'ORSA[17] und der von KUHN und ROTH[18] beschriebenen Methode durchgeführt werden. Es wurde mit verschiedenen Konzentrationen an Chrom(VI)-oxid und konz. Schwefelsäure gearbeitet; die Reaktionsdauer wurde über mehrere Stunden variiert. Selbst nach 10 Stunden waren nicht genug Methylgruppen abgespalten, um die Essigsäure nachweisen zu können. Ein positives Ergebnis ergab sich erst, als ein kontinuierlicher Sauerstoffstrom durch das Reaktionsgemisch geleitet wurde. Dabei zeigte es sich, daß nach dem Erreichen einer Standardmenge Sauerstoff die Reaktionsdauer durch weitere Erhöhung der Sauerstoffkonzentration nur unwesentlich beeinflußt werden konnte. Nach Reduktion des überschüssigen Chrom(VI)-oxids unter Kühlung durch tropfenweise Zugabe verdünnter Hydrazinhydratlösung und nach der Neutralisation der schwefelsauren Lösung durch Natronlauge gelang es, die Essigsäure durch Destillation abzutrennen. Der Nachweis der Acetationen wurde mit Lanthannitrat und Jodlösung in ammoniakalischem Milieu durchgeführt.

In Anlehnung an KIRSTEN[19], der C-Methylgruppen langer Kohlenstoffketten erfassen wollte, wurde die Oxidation auch in einem Bombenrohr mit Hilfe von Chrom(VI)-oxid in Schwefelsäure durchgeführt. Das Bombenrohr wurde nach dem Beschicken mit dem Reaktionsgemisch durch einen Stahlmantel geschützt mehrere Stunden im Trockenschrank erhitzt. Auch bei diesem Versuch wurde mit verschiedenen Konzentrationen an Chrom(VI)-oxid und

---

17) R.Kuhn u. F.L'Orsa, Angew.Chem. 44, 847 (1931)
18) R.Kuhn u. H.Roth, Ber.dtsch.chem.Ges. 66, 1274 (1933)
19) G.Kirsten, Acta chem.scand. 6, 682 (1933)

konz. Schwefelsäure gearbeitet. Ein eindeutiger Nachweis der Essigsäure gelang erst nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden bei einer Temperatur von 150°.
Der Kunststoff war nach Abbruch der Reaktion nicht quantitativ abgebaut, die Essigsäure wurde wie im vorigen Abschnitt isoliert und nachgewiesen.

2.2.4. Polyvinylchlorid

Beim Polyvinylchlorid kann die Abspaltung von Chlorwasserstoff zur Charakterisierung herangezogen werden.
In üblicher Weise[20] wurde die Dehydrochlorierung durchgeführt, und zwar zunächst mit Kaliumhydroxid in Isobutanol. Bei dem Reaktionsablauf wurde beobachtet, daß sich die Substanz von weiß über gelb-orange nach schwarz-rot verfärbte.
BRAUN und THALLMAIER[21], die den Mechanismus der thermischen HCl-Abspaltung bei PVC untersuchten, nahmen an, daß die Verfärbung des Kunststoffes bei diesem Vorgang durch das Entstehen verschieden langer Polyensequenzen hervorgerufen wird. Obwohl der eigentliche Reaktionsablauf noch nicht vollkommen geklärt werden konnte, kann schematisch wohl der gleiche Prozess angenommen werden, wie er bei der Alterung von PVC diskutiert wird (vergl. S. 6 bis 7).
Die dunkelrote Modifikation des dehydrohalogenierten PVC färbte sich nach einigem Stehen an der Luft und unter Lichteinfluß wieder gelb. Der Chloridgehalt des so behandelten PVC war von 56,3 % (Ausgangssubstanz) auf 16,2 % gesunken. Um den Prozentsatz des abgespaltenen Chlorwasserstoffs noch zu erhöhen, wurde die schon einmal dehydrohalogenierte Substanz einer erneuten Dehydrochlorierung nach der gleichen Methode unterworfen; der Chloridgehalt sank auf 10,6 %. Der Schmelzpunkt, der bei dem nicht behandelten Polymer bei 210-215° liegt, war auf über 350° angestiegen.

---

20) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 3.Auflage, 205 (1964)
21) D.Braun, M.Thallmaier, Makromolekulare Chem. 99, 59 (1966)

Ein leichtes und leuchtend gelbes Dehydrohalogenierungsprodukt entstand dadurch, daß das Polymer zunächst in wenig Tetrahydrofuran gelöst und dann die Reaktion nach der oben angegebenen Methode durchgeführt wurde. Die auf diese Weise nur einmal dehydrochlorierte Substanz hatte einen Chloridgehalt von 2,6 %.

Die so behandelten Substanzen lösten sich weder in Tetrahydrofuran noch in Benzylalkohol oder Dimethylsulfoxid, also in Lösungsmitteln, in denen sich das nicht behandelte Polyvinylchlorid gut löst. Hieraus konnte geschlossen werden, daß bei einer zu drastischen HCl-Abspaltung Vernetzung des Polyolefins eintritt. Damit wäre auch die oben erwähnte eigentümliche Rückfärbung von schwarzrot nach gelb zu erklären. Da es jedoch das Ziel war, die bei der Chlorwasserstoffabspaltung entstehenden Doppelbindungen nachzuweisen, wurde nach schonenderen Bedingungen für eine Dehydrochlorierung gesucht, bei denen nur an einigen wenigen Stellen des Makromoleküls Chlorwasserstoff abgespalten wird. Hierdurch sollte die Vernetzung möglichst weit zurückgedrängt und damit die Löslichkeit in den erwähnten Lösungsmitteln beibehalten werden.
Eine eindeutige Gelbfärbung der Substanz wurde noch bei der Behandlung mit 0,1n aethanolischer Kalilauge erzielt. Das so erhaltene dehydrochlorierte Produkt löste sich gut in Tetrahydrofuran.
Bei längerem Digerieren in warmem Aceton färbte sich die Acetonschicht gelb. Die Substanz hatte sich dabei nicht merklich gelöst, die Intensität ihrer Färbung war dagegen zurückgegangen.
Mit dem Acetoneluat wurde die Baeyer'sche Probe durchgeführt. Der Vergleich mit einer Blindprobe zeigte, daß das Eluat die Permanganatlösung wesentlich stärker entfärbte. Ein weiterer Hinweis auf Doppelbindungen war durch die UV-Spektren gegeben. Während Polyvinylchlorid nur ein Maximum bei 256 nm aufwies, traten bei dem dehydrohalogenierten Produkt zwischen 255 und 450 nm zehn Absorptionsbanden auf.
(UV-Spektren siehe Abb. 10).

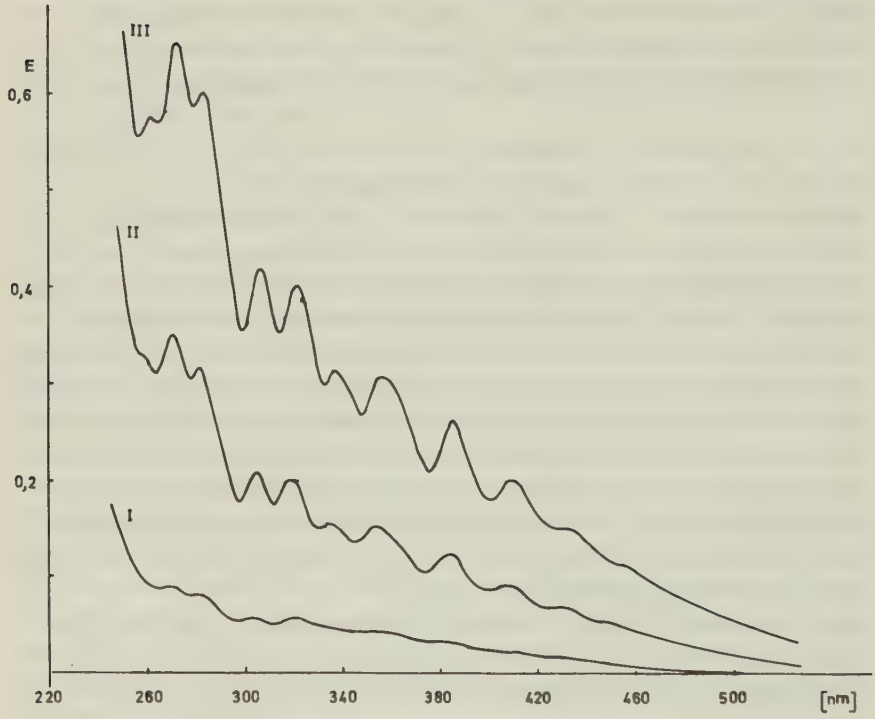


Abb. 10: UV-Spektren von dehydrohalogeniertem PVC in THF
I nach 5 Minuten
II nach 10 Minuten
III nach 60 Minuten

Die Dauer der Dehydrohalogenierung hatte weder auf die Lage noch auf die Anzahl der Absorptionsbanden einen Einfluß. Dagegen stieg mit zunehmender Reaktionszeit die Intensität der Banden erheblich an.

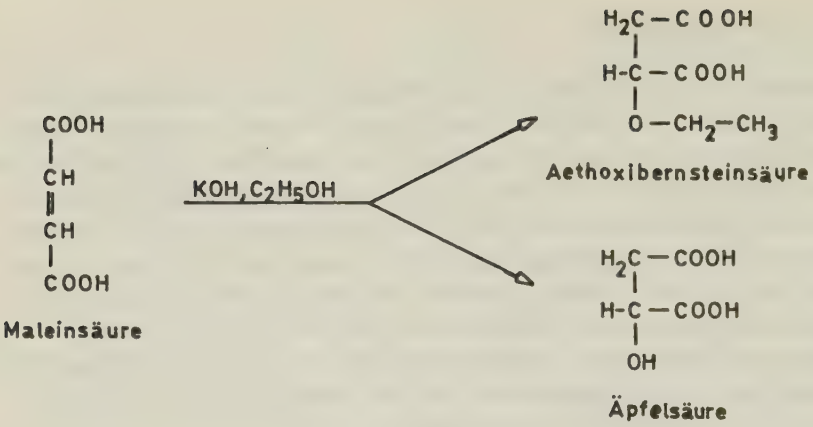
2.2.5. Polyester

Polyester lassen sich am einfachsten durch Verseifung und anschließende Analyse der Verseifungsprodukte bestimmen. Eine leicht durchzuführende Vorprobe auf Polyester ist die Umsetzung mit Hydroxylamin zur entsprechenden Hydroxamsäure. Die Verseifung geschieht zweckmäßig mit einer alkalisierten methanolischen Hydroxylaminhydrochloridlösung. Bei Vorliegen eines Polyesters tritt nach Ansäuern und Zugabe von Eisen(III)-chloridlösung eine intensive rotviolette Färbung auf.
Die entsprechende Vorprobe fällt bei Polycarbonaten negativ aus. Bei Polyurethanen auf Polyesterbasis kann es dagegen leicht zu Verwechselungen kommen.

Bisherige Arbeiten, die sich mit der Analytik von Polyestern durch Verseifung befassen, sind dadurch gekennzeichnet, daß entweder mit wäßrigem oder alkoholischem Alkali verseift wird. So schlagen ARENDT und SCHENK[22] eine Verseifung mit absolut alkoholischer Kalilauge vor. Die dabei ausfallenden Kaliumsalze der Dicarbonsäuren können leicht von den in Lösung bleibenden Diolen abgetrennt werden. Die Identifizierung der Dicarbonsäuren und Glykole wird auf papierchromatographischem Wege durchgeführt. FIJOLKA und Mitarbeiter[23] beschreiben ebenfalls eine papierchromatographische Methode zur Analyse der Esterkomponenten. Da sie jedoch fanden, daß bei der Verseifung mit absolut aethanolischer Kalilauge aus Fumar- und Maleinsäure eine nicht unerhebliche Menge an Äthoxybernsteinsäure und Äpfelsäure entsteht, schlagen sie eine Verseifung in wäßriger Lösung vor.

---

22) I.Arendt, H.J.Schenk, Kunststoffe 48, 111 (1958)
23) P.Fijolka, R.Kailer, I.Lenz, Kunststoffe 49, 222 (1959)



KNAPPE und PETERI[24] versuchten erstmals, technisch wichtige Dicarbonsäuren und Glykole mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie zu trennen.
In eigenen Versuchen wurde Terephthalsäureglykolester zunächst mit wäßriger Kalilauge verseift. Die Abtrennung der Terephthalsäure gelang ohne Schwierigkeiten, da sie in Wasser nur sehr schwer löslich ist. Beim Ansäuern der alkalischen Verseifungslösung fiel sofort eine fein kristalline Substanz aus, die abgenutscht und aus heißem, mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser umkristallisiert wurde. Die Substanz begann bei 300° zu sublimieren.

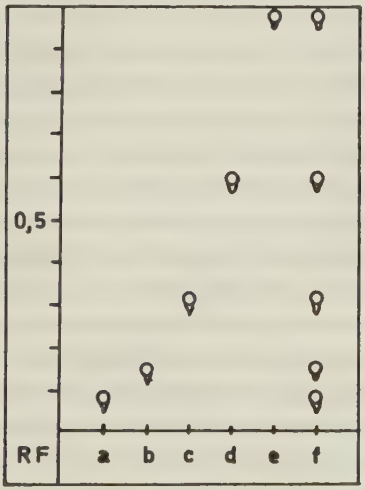
	Schmelzpunkt
Terephthalsäure	300°, sublimiert
Phthalsäure	203°
Adipinsäure	152°
Sebacinsäure	133°
Maleinsäure	137°

Abb. 11

24) E.Knappe u. D.Peteri, Z.analyt.Chem. 188, 352, 184 (1962)

Diejenigen Säuren, die sich leichter in Wasser lösten, konnten aus saurem Milieu mit Äther ausgeschüttelt werden. Abb. 11 gibt die Schmelzpunkte von fünf Dicarbonsäuren, die hauptsächlich bei der Herstellung von Polyestern Verwendung finden, an.

Der dünnschichtchromatographische Nachweis der Dicarbonsäuren wurde in Anlehnung an die von BRAUN und GEENEN[25] angegebene Methode durchgeführt. Dazu wurden die Säuren in jeweils 5 ml einer verdünnten Ammoniaklösung gelöst und auf Kieselgel G-Platten aufgetragen. Entwickelt wurde mit Aethanol 96 %, Wasser, Ammoniak (100 + 12 + 16), Fließmittel I. Das entwickelte Chromatogramm wurde anschließend mit Bromkresolgrünlösung besprüht. Es zeigten sich blaue Flecke auf gelbem Untergrund (DC siehe Abb. 12, Rf-Werte siehe Abb. 13).



a. Terephthalsäure
b. Phthalsäure
c. Adipinsäure
d. Sebacinsäure
e. Maleinsäure

Abb. 12:
Schematisches DC mit Kieselgel HF "Merck" als Adsorbens und Aethanol 96 %, Wasser, Ammoniak 25 % 100 + 12 + 16 als Fließmittel.

---

25) D.Braun, H.Geenen, J.Chromatogr. 7, 56 (1962)

Säure	Rf-Wert
Terephthalsäure	0,98
Phthalsäure	0,31
Adipinsäure	0,15
Sebacinsäure	0,60
Maleinsäure	0,09

Abb. 13:
Rf-Werte einiger Dicarbonsäuren.
Fließmittel:
Aethanol 96 % 100
Wasser 12
Ammoniak 25 % 16
Detektion:
Bromkresolgrün

Die Isolierung und Identifizierung der nach der Esterspaltung erhaltenen Glykole aus wäßriger Lösung gestaltete sich zunächst schwierig, da die Alkohole aus wäßrigem Milieu nur schwer zu extrahieren sind. So wurde versucht, direkt aus der Verseifungslösung Derivate herzustellen. Die Oxidation der Glykole zu den entsprechenden Aldehyden führte weder mit Permanganatlösung noch mit dem Chromsäuregemisch nach Beckmann zu befriedigenden Ergebnissen. Die 2,4-Dinitrophenylhydrazone der entstandenen Oxidationsprodukte zeigten weder reproduzierbare Schmelzpunkte noch Dünnschichtchromatogramme mit einheitlichen und gleichbleibenden Rf-Werten. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß bei der Oxidation nie die reinen Aldehyde der entsprechenden Alkohole entstanden, sondern stets ein unterschiedliches Gemisch verschiedener Oxidationsprodukte. Auch die Acetylierung mit großem Überschuß an Acetanhydrid in Gegenwart von Na-Acetat oder auch p-Toluolsulfonsäure konnte nicht zur Charakterisierung der Glykole herangezogen werden, da auf den Chromatogrammen der entsprechenden Acetate meist zwei Flecke, wahrscheinlich die Mono- und Diacetate, sichtbar wurden. Außerdem neigten die Acetylierungsprodukte zu starker Schwanzbildung, was auch durch Änderung des Fließmittels nicht behoben werden konnte.

Reproduzierbare Ergebnisse wurden erst bei der Benzoylierung der Diole nach Schotten-Baumann, die auch mit einer wäßrigen Alkohollösung durchgeführt werden kann[26], erhalten. Dabei ist Voraussetzung, daß sich das Säurechlorid, das man zu der Benzoylierung verwenden will, in Wasser nur schwer löst. Bringt man das Säurechlorid, das in einer mit Wasser nicht mischbaren organischen Phase gelöst ist, unter ständigem Rühren mit der wäßrigen Alkohollösung zusammen, extrahiert das Säurechlorid den Alkohol aus der wäßrigen Phase und reagiert mit ihm in der organischen Phase. Nach dieser Methode wurde versucht, die Alkoholkomponente des Terephthalsäureglykolesters mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid zu verestern. Außer der Alkoholkomponente des Polyesters wurden 3,5-DNB-Ester folgender Vergleichssubstanzen hergestellt: Aethylenglykol, Diaethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol-1,3, Hexandiol-1,6. Um objektivere Werte zu erhalten, wurden die Alkohole nicht direkt verestert, sondern den Verseifungsbedingungen entsprechende Lösungen hergestellt. Nach BOEHM und Mitarbeiter[27] diente Benzol als Lösungsmittel für das Säurechlorid, während 2n KOH als säurebindendes Mittel Verwendung fand. Die Reaktion verlief bei Aethylenglykol, Diaethylenglykol und Propylenglykol glatt. Beim Hexandiol-1,6 konnte kein eindeutiges Ergebnis erzielt werden und bei Butylenglykol-1,3 verlief die Reaktion negativ. Auf Grund ihrer guten Löslichkeit in Chloroform konnten diese beiden Glykole jedoch aus der wäßrigen Phase ausgeschüttelt werden. Nach Abdunsten des über Natriumsulfat getrockneten Chloroforms gelang es, die 3,5-DNB-Ester dieser beiden Alkohole in Gegenwart von Pyridin herzustellen.

---

26) Organikum, VEB Deutsch.Verlag d.Wissensch.,Seite 205 (1964)
27) Th.Boehm, H.Thime, Pharmazie 11, 175 (1956)

Glykol	Schmelzpunkt
Aethylen-	172°
Diaethylen-	149-150°
Propylen-	145-147°
Butandiol-1,3	131-132°
Hexandiol-1,6	175°

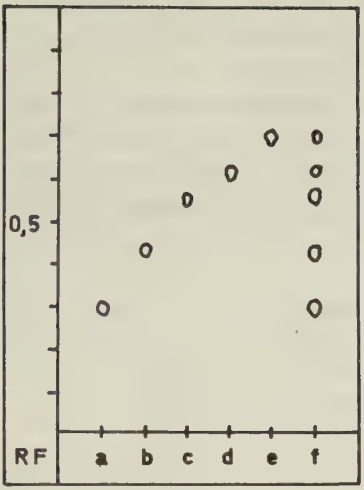
Abb. 14:
Schmp. der 3,5-DNB-Ester von 5 verschiedenen Glykolen.

Durch Umkristallisieren wurden fein kristalline Reaktionsprodukte erhalten (Schmelzpunkte siehe Abb. 14).

Da jedoch die Schmelzpunkte der 3,5-DNB-Ester von Aethylenglykol und Hexandiol-1,6 wie auch von Diaethylenglykol und Propylenglykol sehr dicht beieinander lagen, ließen sich auf Grund dieser Angaben allein keine eindeutigen Aussagen machen. Zur weiteren Identifizierung der Alkohole wurde wiederum die Dünnschichtchromatographie herangezogen. Die beste Auftrennung der Ester gelang mit den Fließmittelsystemen
V: Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester (20+60+30) und
VI: Benzol, Petroläther, Essigester (45+45+25).
Vergleiche Abb. 15 und 16.

3,5-DNB-Ester	Fließmittel	
	V	VI
Aethylenglykol	0,44	0,65
Diaethylenglykol	0,30	0,40
Propylenglykol	0,56	0,82
Butandiol-1,3	0,61	0,87
Hexandiol-1,6	0,70	0,95

Abb. 15: Rf-Werte der 3,5-DNB-Ester einiger Glykole in verschiedenen Fließmitteln.



a. Diaethylenglykol
b. Aethylenglykol
c. Propylenglykol
d. Butandiol-1,3
e. Hexandiol-1,6
als 3,5-DNB-Ester

Abb. 16:
Schematisches DC mit Kieselgel HF "Merck" als Adsorbens und Cyclohexan, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff 20 + 30 + 60 als Fließmittel.

Nach eigenen Versuchen eignen sich zur Analyse der Säurekomponente neben der Verseifung mit wäßrigem Alkali noch folgende Methoden sehr gut: a) Hydrazinolyse, b) Umesterung mit Na-Methylat oder im Bombenrohr bei saurer Katalyse. Bei beiden Methoden ist sowohl der zeitliche als auch der apparative Aufwand gering. Als Untersuchungsmaterial diente Terephthalsäureglykolester.

Die Hydrazinolyse hat den Vorteil, daß die dabei anfallenden Hydrazide der Dicarbonsäuren meist schwer lösliche Verbindungen sind, die leicht abgetrennt werden können. Gearbeitet wurde mit einer 80 %igen Hydrazinhydratlösung. In der Siedehitze wurden die Reaktionszeiten bis zu 10 Stunden variiert; es zeigte sich aber, daß die Hydrazinolyse meist schon nach drei Stunden beendet war. Nach fünf Stunden war der Niederschlag, der zunächst nur aus Polyester bestanden hatte, in verdünnter Natronlauge klar löslich, wodurch die quantitative Umsetzung zum Säurehydrazid angezeigt war. Der Niederschlag wurde abge-

nutscht, mit warmem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Sein Schmelzpunkt lag oberhalb 350°; (ab 270° Verfärbung nach gelb). Die Substanz war sowohl in verdünntem Ammoniak als auch in verdünntem Alkali leicht löslich; in heißem Wasser löste sie sich wesentlich schwerer, in kaltem nur sehr schwer. Die wäßrige Lösung wurde von ammoniakalischer Silbernitratlösung reduziert, beim Erwärmen bildete sich an der Reagenzglaswand ein Silberspiegel.

Säurehydrazid	Schmelzpunkt
Terephthalsäure-	oberhalb 350°, wird gelb
Phthalsäure-	340°, sublimiert
Adipinsäure-	183°
Sebacinsäure-	184-185°
Maleinsäure-	297°

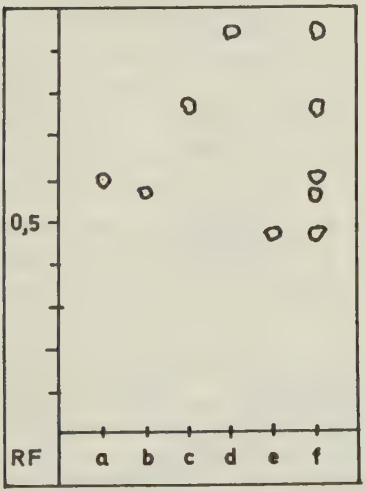
Abb. 17:
Schmp. verschiedener Säurehydrazide.

Neben der Bestimmung des Schmelzpunktes diente wiederum die Dünnschichtchromatographie zur genaueren Charakterisierung. (Vergleiche dazu Abb. 17 bis 19).
Bei der DC der Hydrazide erwiesen sich drei Fließmittel als brauchbar:

II: Isopropanol, Essigester, Ammoniak 25 % (65+15+20)
III: Aceton, Chloroform, Ammoniak 25 % (85+15+15)
IV: Aceton, Ammoniak (90+10).

Säurehydrazid	Fließmittel		
	II	III	IV
Terephthalsäure-	0,60	0,35	0,70
Phthalsäure-	0,57	0,34	0,68
Adipinsäure-	0,78	0,65	0,89
Sebacinsäure-	0,95	0,98	0,97
Maleinsäure-	0,48	0,18	0,21

Abb. 18: Rf-Werte der Dicarbonsäurehydrazide bei versch. Fließmitteln.

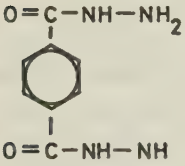


a. Terephthalsäurehydrazid
b. Phthalsäurehydrazid
c. Adipinsäurehydrazid
d. Sebacinsäurehydrazid
e. Maleinsäurehydrazid

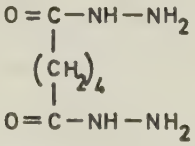
Abb. 19:
Schematisches DC mit Kieselgel HF "Merck" als Adsorbens und Isopropanol, Essigester, Ammoniak 25 % 65 + 15 + 20 als Fließmittel.

Da die Hydrazide der Terephthalsäure wie auch der Phthalsäure bei allen drei Fließmitteln fast gleiche Rf-Werte hatten, kann es bei der Identifizierung mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie leicht zu Verwechslungen kommen. Eine sichere Unterscheidung ist dadurch möglich, daß das Chromatogramm mit einer

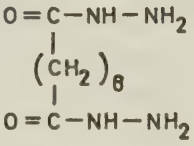
ammoniakalischen Silbernitratlösung besprüht wird. Erhitzt man darauf das Chromatogramm zehn Minuten auf 110°, so färben sich die Hydrazide der Terephthal-, Adipin- und Sebacinsäure schwarz, während die Hydrazide der Phthal- und Maleinsäure auf diese Weise nicht anfärbbar sind.
Dies beruht darauf, daß die Hydrazide der erst genannten Säuren offenkettig sind, während die Hydrazide der beiden anderen Säuren einen neuen Ringschluß eingehen.



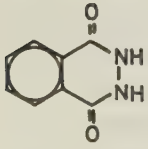
Terephthalsäurehydrazid



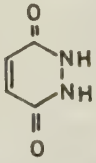
Adipinsäurehydrazid



Sebacinsäurehydrazid



Phthalsäurehydrazid



Maleinsäurehydrazid

Bevor die Glykole nach der Hydrazinolyse des Kunststoffes mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid verestert werden konnten, mußten sie von der Hydrazinhydratlösung abgetrennt werden.
Dazu wurde zunächst unter Eiskühlung durch tropfenweise Zugabe von konz. HCl angesäuert. Aus der sauren Lösung konnten Diglykol, Propylenglykol, Butandiol-1,3 und Hexandiol-1,6 mit Chloroform ausgeschüttelt werden. Aethylenglykol konnte nur durch Perforation mit Äther in einem Halbmikroperforator nach KUTSCHER-STEUDEL abgetrennt werden. Die extrahierten Glykole wurden nach den oben angegebenen Verfahren in ihre 3,5-DNB-Derivate überführt (siehe S. 35).

Bei dem Umesterungsverfahren gelang die Abtrennung der Säurekomponente bei Terephthalsäureglykolester gut, da der entstandene Methylester fest ist und sich durch sein Kristallisationsvermögen auszeichnet. Er konnte nach dem Erkalten des Reaktionsproduktes als kristalliner Niederschlag abgenutscht werden.
Um die flüssigen Methylester der anderen Säurekomponenten zu analysieren, wurde aus Vergleichslösungen, die den Umesterungsansätzen entsprachen, nach vorsichtigem Abdunsten des Methanols im Vakuum mit Äther extrahiert. Die Ester konnten so von den Glykolen, die in Äther nicht löslich sind, abgetrennt werden.

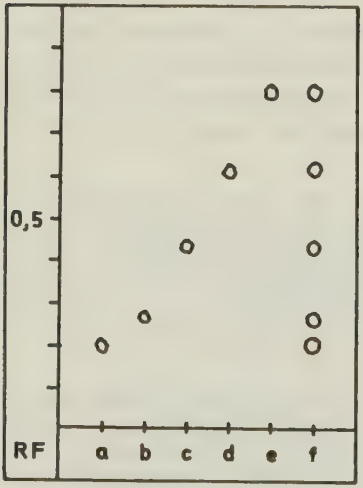
Zum Nachweis dieser Methylester boten sich verschiedene Möglichkeiten an. Einmal ließen sich die Säuren nach der Esterspaltung mit methanolischem Alkali leicht abtrennen und anschließend chromatographieren (siehe S. 33), andererseits konnten die Ester wiederum durch Hydrazinolyse gespalten werden; die entsprechenden Hydrazide konnten chromatographiert werden (vgl. S. 39). Die dritte Möglichkeit bestand in der direkten Chromatographie der Ester.
Der bei der Umsetzung mit Natriummethylat erhaltene Niederschlag war ein Gemisch aus Terephthalsäuremethylester und Natriumterephthalat. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus einem Methanol/Wasser-Gemisch konnte der Ester von dem Natriumsalz abgetrennt werden.
Durch die Umesterung im Bombenrohr war ein so großer Überdruck entstanden, daß das Rohr vor dem Öffnen erst auf - 40° abgekühlt werden mußte, um eine Explosion zu vermeiden. Nachdem das Reaktionsprodukt wieder Raumtemperatur erreicht hatte, wurde der Niederschlag abgenutscht und umkristallisiert.

Zum Nachweis der Glykole aus der alkoholischen Lösung nach der Umesterung war es nicht möglich, diese direkt aus der Verseifungslösung als geeignete Derivate zu isolieren. Da es außerdem nicht gelang, sie aus der alkoholischen Lösung zu extrahieren (Gegensatz zu S. 40), wurde eine direkte Chromatographie

versucht. Dazu wurde die nach der Umesterung filtrierte Lösung bei 40° unter schwachem Vakuum eingeengt und auf lufttrockene Kieselgel HF-Platten aufgetragen. Die beste Auftrennung gelang mit dem Fließmittelsystem Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Ammoniak (70+20+10+3) (Fließmittel VII).
Im Gegensatz zu den übrigen Dünnschichtchromatogrammen wurde die Laufstrecke auf 15 cm ausgedehnt, da so eine bessere Trennung erfolgte.

Glykol	Rf-Wert
Aethylenglykol	0,20
Diaethylenglykol	0,27
Propylenglykol	0,44
Butandiol-1,3	0,61
Hexandiol-1,6	0,80

Abb. 20:
Rf-Werte der Glykole



a. Aethylenglykol
b. Diaethylenglykol
c. Propylenglykol
d. Butandiol-1,3
e. Hexandiol-1,6
f. Gemisch

Abb. 21:
Schematisches DC mit Kieselgel HF "Merck" als Adsorbens und Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Ammoniak 25 % 70 + 20 + 10 + 3 als Fließmittel.

Da die zum Anfärben von Glykolen beschriebenen Sprühreagenzien[28,29] sich nur für Diole mit benachbarten Hydroxylgruppen eignen, wurde nach einem Detektionsmittel gesucht, das auch auf Diole mit nicht benachbarten Hydroxylgruppen anspricht. Brauchbare Ergebnisse wurden durch Besprühen mit einer alkalischen Permanganatlösung erzielt. Die Glykole wurden als gelbe Flecke auf violettem Untergrund sichtbar, verblaßten jedoch nach kurzer Zeit wieder. Durch Nachbehandlung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin konnten sie für längere Zeit fixiert werden.
Da mit einem ketonhaltigen Fließmittel gearbeitet wurde, mußten die Platten vor dem Besprühen 10 Minuten auf 110° erhitzt werden.

---

28) V.Prey, H.Berbalk u. M.Kausz, Mikrochim.Acta 449 (1962)
29) E.Knappe, D.Peteri u. J.Rohdewald, Z.analyt.Chem. 199, 270 (1964)

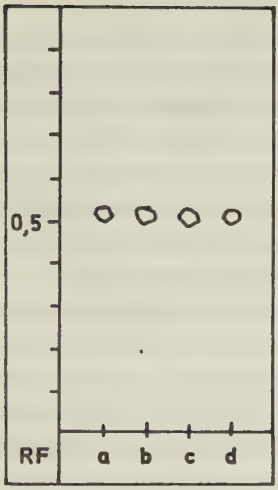
2.2.6. Polycarbonat

Da es sich bei Polycarbonaten um meist aromatische Ester der Kohlensäure handelt, können sie auch durch Verseifen leicht in ihre Komponenten zerlegt werden.
Nach KRAUSE und LANGE[30] wurde mit wasserfreier alkoholischer Kalilauge verseift. Aus dem abfiltrierten Niederschlag wurde auf übliche Weise Kohlensäure aus dem bei der Verseifung entstandenen Kaliumcarbonat durch Überleiten in eine Lösung von Bariumhydroxid nachgewiesen. Die Phenolkomponente, die bei fast allen Polycarbonaten aus Bisphenol A besteht, konnte durch Umkristallisation aus Alkohol gewonnen werden.
Auch beim Verseifen im wäßrigen Alkali konnten beide Spaltprodukte nachgewiesen werden. Hierzu wurde die Verseifungslösung filtriert und nach dem Ansäuern mit Salzsäure Kohlendioxid in üblicher Weise nachgewiesen. Zur Isolierung des Phenols wurde die saure Lösung mehrmals mit Äther ausgeschüttelt.
Bei der Hydrazinolyse von Polycarbonat entstand im Gegensatz zu Terephthalsäureglykolester und den untersuchten Polyurethanen eine klare Lösung, aus der das Phenol mit Äther extrahiert wurde. Nach Abziehen des Äthers blieb eine viskose Flüssigkeit zurück; durch Zusatz von verd. Essigsäure fiel ein weißer Kristallbrei aus.
Das Chromatogramm der nach den drei Methoden isolierten Substanzen und authentisches Bisphenol A hatten den gleichen Rf-Wert von 0,52. Fließmittel VIII: Chloroform, Äther 80 + 20. Detektion: UV-Lampe, Besprühen mit Eisen(III)-chloridlösung.

Außerdem stimmten alle vier Substanzen im Schmelzpunkt (156°) überein.

---

30) A.Krause und A.Lange, Kunststoff-Bestimmungsmöglichkeiten, Carl Hanser Verlag München 1965, Seite 131.



a. wäßrige Verseifung
b. alkohol. Verseifung
c. Hydrazinolyse
d. Bisphenol A

Abb. 22:
Schematisches DC mit Kieselgel HF "Merck" als Adsorbens und Chloroform, Äther 80 + 20 als Fließmittel.
Detektion: Eisen(III)-chlorid-lösung.

2.2.7. Polyurethan

In Polyurethanen liegen zwei charakteristische Gruppierungen vor, die zur Analytik herangezogen werden können; einmal die in diesen Kunststoffen relativ selten vorkommende "Carbamidsäuregruppierung -NH-CO-O-", und zum anderen, da viele Polyurethane auf Polyesterbasis aufgebaut sind, die Estergruppierung -CO-O-. Beide können hydrolytisch gespalten werden. Während beim Abbau von Polyestern Dicarbonsäuren und Diole entstehen, bilden sich bei der hydrolytischen Spaltung von Polyurethanen außerdem noch Diamine.
Die meisten Arbeiten, die sich mit der Analyse von Polyurethanen befassen, berichten über IR-spektroskopische Untersuchungen[31] und Gaschromatographie nach vorangegangener Pyrolyse[32].

Abbaureaktionen durch saure Hydrolyse werden in [33] beschrieben. Die Identifizierung der Dicarbonsäuren und Diamine geschieht durch Papierchromatographie, während die Glykole durch Farbreaktionen nachgewiesen werden.
BRAUN und MAI[34] befassen sich mit der dünnschichtchromatographischen Analyse von Polyurethanen. Nach der Spaltung mit Natriumäthylatlösung in Äthanol werden Diamine, Dicarbonsäuren und die Alkoholkomponenten direkt chromatographiert.
Beim Nacharbeiten dieses Verfahrens konnte die Dicarbonsäurekomponente gut abgetrennt werden (Nachweis siehe S. 32 und 33). Diamin- und Alkoholkomponente konnten direkt aus der Verseifungslösung dünnschichtchromatographisch identifiziert werden.

Bei den eigenen Versuchen wurde nur mit Polyurethanen auf Polyesterbasis gearbeitet, und zwar mit Vulkollan 18/40, 30. Auch

---

31) P.J.Corish, Analytic.Chem. 31, 1298 (1959)
32) F.Sadowski u. E.Kühn, Farbe u. Lack 69, 287 (1963)
33) A.Krause u. A.Lange, Kunststoffbestimmungsmöglichkeiten, Carl Hanser Verlag München, 1965, Seite 136
34) D.Braun u. E.Mai, Kunststoffe 58, 637 (1968)

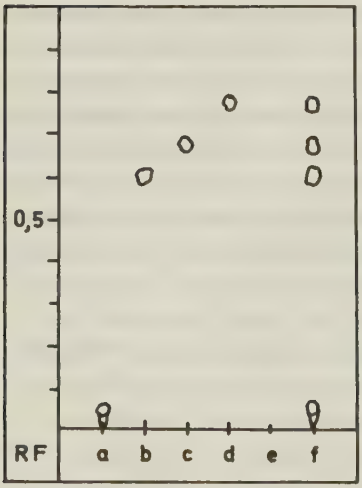
hier erwies sich die Hydrazinolyse als geeignete Methode. Die Reaktionszeiten mußten bei verschiedenen nicht umgefällten Polyurethanen sehr unterschiedlich gewählt werden, um eine quantitative Spaltung in die einzelnen Komponenten zu erzielen. So war die Hydrazinolyse bei Vulkollan 18/40 bereits nach 30 Minuten beendet, während die Reaktion bei Desmopan 295 nach einer Stunde zum Stillstand kam, da sich die einzelnen Polyurethanstückchen mit einer Säurehydrazidschicht überzogen hatten. Nach mechanischer Zerkleinerung der Partikel war die Reaktion nach zwei weiteren Stunden beendet. Diese verzögerte Hydrazinolyse konnte auch durch Verwendung von umgefälltem Polyurethan (siehe S. 26) nicht vollständig unterbunden werden.

Die nach beendeter Hydrazinolyse ausgefallenen Säurehydrazide reduzierten ammoniakalische Silbernitratlösung. Sie konnten nach Umkristallisation durch ihre Schmelzpunkte und Rf-Werte (siehe S. 38 und 39) in allen untersuchten Fällen als Adipinsäurehydrazid charakterisiert werden. Zur Abtrennung des Diamins wurde das alkalische Filtrat der Hydrazinolyse mehrmals mit warmem Benzol ausgeschüttelt. Nach Abziehen des Extraktionsmittels im Vakuum kristallisierte die Aminkomponente aus. Da Hexamethylendiamin einen sehr niederigen Schmelzpunkt hat, ist es zweckmäßig, das Diamin in Alkohol wieder aufzunehmen und durch Einleiten von Chlorwasserstoff als Hydrochlorid zu fällen. Bei den übrigen untersuchten Diaminen traten bei entsprechenden Konzentrationen und unter gleichen Bedingungen keine Fällungen auf. Über die Schmelzpunkte der aus verschiedenen Polyurethanen isolierten Diamine gibt Abb. 23 Auskunft.

Eine dünnschichtchromatographische Trennung der Diamine gelang mit Fließmittel IX: n-Propanol, Aethanol 70 + 30 (DC siehe Abb. 24).

Diamin	Schmelzpunkt	Isoliert aus
1,5-Diamino-naphthalin	185-188°	Vulkollan 18, 18/40, 30
2,4-Diamino-toluol	98-100°	
4,4'-Diamino-diphenylmethan	89- 92°	Desmopan 295, 1k 1262
1,6-Diamino hexan	38- 40°	Desmopan 1k 1448
1,6-Diamino-hexan 2 HCl	247-248°	Desmopan 1k 1448

Abb. 23: Schmelzpunkte von Diaminen.



a. 1,6-Diamino-hexan
b. 2,4-Diamino-toluol
c. 4,4'-Diamino-diphenyl-methan
d. 1,5-Diamino-naphthalin
e. Gemisch

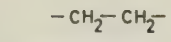
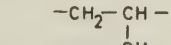
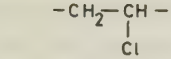
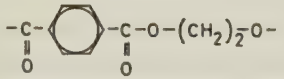
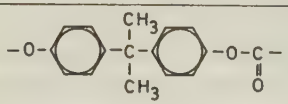
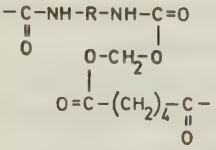
Abb. 24:
Schematisches DC mit Kieselgel HF "Merck" als Adsorbens und n-Propanol, Aethanol 70 + 30 als Fließmittel.
Detektion: Vanillin-Schwefelsäure.

Diamin	Rf-Werte
1,5-Diamino-naphthalin	0,78
4,4'-Diamino-diphenyl-methan	0,68
2,4-Diamino-toluol	0,60
1,6-Diamino-hexan	0,05

Abb. 25: Rf-Werte der Diamine

Um festzustellen, ob die Diaminkomponente aus der Hydrazinlösung quantitativ ausschüttelbar ist, wurde das wäßrige ausgeschüttelte Filtrat der Hydrazinolyse zusammen mit der Benzolphase und der entsprechenden Vergleichssubstanz chromatographiert. Die Intensität der Flecke zeigte, daß selbst nach fünfmaligem Ausschütteln das Diamin noch fast zu gleichen Teilen in beiden Phasen vorlag.
Zur Isolierung der Alkoholkomponente wurde versucht, das Glykol mit verschiedenen Lösungsmitteln aus dem Filtrat der Hydrazinolyse auszuschütteln. Dazu wurde die zunächst stark alkalische Lösung unter Eiskühlung vorsichtig mit konzentrierter Salzsäure acidifiziert, um so ein Anreichern von Hydrazin in der organischen Phase auszuschließen. Selbst nach dreistündiger Ätherperforation in einem Halbmikroperforator nach KUTSCHER-STEUDEL gelang es nicht, das Glykol in der Ätherphase so weit anzureichern, daß nach Abziehen des Äthers eine Veresterung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid möglich war.
Durch direkte Dünnschichtchromatographie der eingeengten ätherischen Lösung konnte der Alkohol jedoch charakterisiert werden (siehe S. 42).
Es wurde weiter versucht, aus dem Filtrat nach der Hydrazinolyse sowohl das Diamin als auch das Glykol dünnschichtchromatographisch nachzuweisen, ohne es vorher zu isolieren. Beide Komponenten ließen sich direkt aus der alkalischen Lösung mit den Fließmitteln IX bzw. VII chromatographieren und mit den entsprechenden Detektionsmitteln sichtbar machen (s.S. 42+48).

2.3. Vergleichende Betrachtung der Reaktionen

	Verseifungszahl	C-CH_3-Gruppen Oxidation	Dehydrohalogenierung	Hydroxamsäuretest	Hydrazinolyse	Stickstoffnachweis
 Polyaethylen	< 200	O	—	—	—	—
 Polypropylen	< 200	+	—	—	—	—
 Polyvinylchlorid	< 200	O	+	O		—
 Polyester	> 200	O	—	+	+	—
 Polycarbonat	> 200	(+)	—	O	+	—
 Polyurethan	> 200	O	—	+	+	+

Eine C-Methylgruppenoxidation ist theoretisch bei Polypropylen und Polycarbonat möglich. Bei Polypropylen war der Essigsäurenachweis unter den angegebenen Bedingungen eindeutig positiv, dagegen konnte eine Methylgruppenoxidation bei Polycarbonat mit Lanthannitrat nicht nachgewiesen werden. Bei der potentiometrischen Titration des Destillates war der Laugenverbrauch bei Polypropylen fast 3mal größer als bei Polycarbonat.

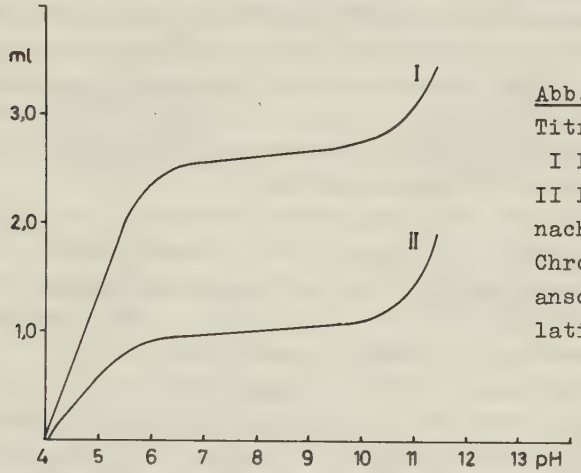


Abb. 26:
Titrationskurven von
I Polypropylen
II Polycarbonat
nach Behandeln mit Chrom(VI)-oxid und anschließender Destillation.

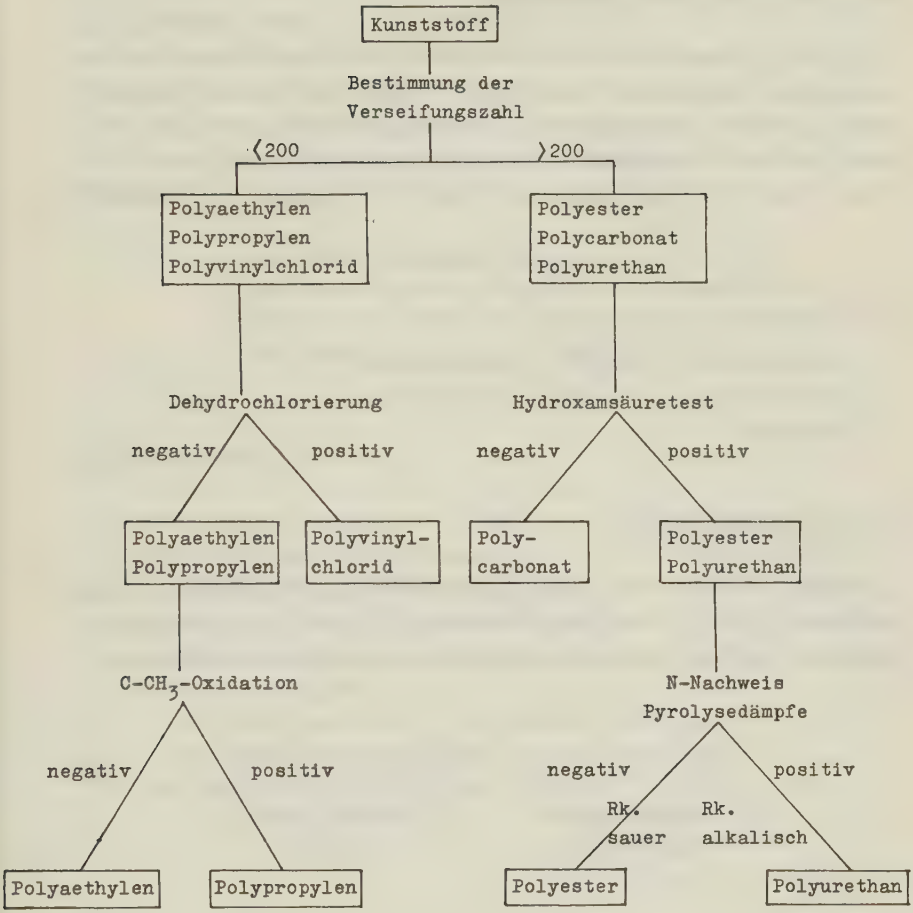
Der Hydroxamsäurenachweis fiel bei Terephthalsäureglykolester und bei den untersuchten Polyurethanen positiv aus. Bei der Spaltung von Polycarbonat wird durch die gleichzeitige Abspaltung von Kohlendioxid eine Hydroxamsäurebildung verhindert.

Erwartungsgemäß ließen sich Polyester, Polyurethane und Polycarbonat durch Hydrazinolyse in ihre Komponenten zerlegen. Bei Polyester und Polyurethanen fielen dabei die entsprechenden Säurehydrazide aus, die Hydrazinolyse von Polycarbonat lieferte eine klare Lösung.
Polyvinylchlorid färbte sich beim Behandeln mit Hydrazinhydratlösung gelb.

2.4. Schematischer Analysengang

Eine grobe Unterscheidung der Kunststoffe in zwei Gruppen kann durch die Bestimmung ihrer Verseifungszahl vorgenommen werden.
Zu der ersten Gruppe gehören Polyaethylen und Polypropylen, die nicht verseifbar sind, und Polyvinylchlorid, das einen nur geringen Laugenverbrauch hat. Da bei der Bestimmung der Verseifungszahl mit 0,5n aethanolischer Kalilauge gearbeitet wird, und diese Alkalikonzentration zur Dehydrohalogenierung von Polyvinylchlorid ausreicht, kann schon durch die hierbei eventuell auftretende Gelb- bis Rotfärbung der Kunststoffprobe auf Anwesenheit von PVC geschlossen werden.
Zur Unterscheidung von Polyaethylen und Polypropylen wird die Methylgruppenoxidation mit Chrom(VI)-oxid durchgeführt. Färbt sich beim Essigsäurenachweis der Lanthanhydroxidniederschlag blauviolett, handelt es sich um Polypropylen, tritt dagegen eine farblose Fällung auf, liegt Polyaethylen vor.
Polyester, Polycarbonat und Polyurethan gehören zu der zweiten Gruppe von Kunststoffen, die verseifbar sind. Eine weitere Aufgliederung der zweiten Gruppe kann durch den Hydroxamsäuretest vorgenommen werden. Handelt es sich um einen Polyester oder ein Polyurethan auf Polyesterbasis, fällt die Hydroxamsäurereaktion positiv aus. Anderenfalls handelt es sich um ein Polycarbonat.
Ob Polyester oder Polyurethan kann einmal durch den Nachweis von Stickstoff nach einem Lassaigne-Aufschluß, andererseits durch die Reaktion der Pyrolysedämpfe entschieden werden. Bei positivem Stickstoffnachweis und alkalischen Pyrolysedämpfen liegt Polyurethan vor.

ANALYSENSCHEMA



2.5. Praktische Durchführung der Analyse

Bestimmung der Verseifungszahl

1,0 g Analysensubstanz wird mit 50,0 ml 0,5n aethanolischer Kalilauge 1 Stunde unter Rückfluß verseift. Der Laugenüberschuß wird in der Wärme mit 0,5n Salzsäure gegen Thymolphthalein bis zur bleibenden Entfärbung zurücktitriert.
Unter gleichen Bedingungen ist ein Blindversuch durchzuführen.

$$\text{Verseifungszahl} = \frac{(b-a)\ 28{,}06}{e}$$

a = Verbrauch ml 0,5n HCl (Hauptversuch)
b = Verbrauch ml 0,5n HCl (Blindversuch)
e = Einwaage

Verseifungszahl < 200

Verfärbt sich bei der Verseifung mit aethanolischer Kalilauge die Substanz über Gelb nach Dunkelrot, wird filtriert, mit Salpetersäure angesäuert und Silbernitratlösung zugegeben.

Negative Reaktion	Positive Reaktion
Kein Niederschlag: Polyaethylen, Polypropylen	Weißer Niederschlag: Polyvinylchlorid

Verfärbt sich die Substanz beim Verseifen nicht und verläuft die Prüfung auf Chlorid negativ, werden 6 g Chromoxid in 40 ml Wasser gelöst und unter Kühlung vorsichtig mit 20 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Nach Zusatz von 0,5 g Analysensubstanz wird 5 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dabei wird

ein kontinuierlicher Sauerstoffstrom von 30-40 Blasen in der Minute durch den Ansatz geleitet. Das abgekühlte Reaktionsprodukt wird vorsichtig unter Eiskühlung mit verdünnter Hydrazinhydratlösung bis zur schwachen Grünfärbung und anschließend mit 5n Natronlauge bis zur neutralen Reaktion versetzt. Nach Ansäuern mit Phosphorsäure werden 20 ml überdestilliert.
2 ml Destillat werden mit 1 ml 10 %iger Lanthannitratlösung und 1 ml 0,1n Jodlösung versetzt. Darauf wird mit konz. Ammoniak ammoniakalisch gemacht und 10 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt.

Negative Reaktion	Positive Reaktion
Weißer Niederschlag: Polyaethylen	Blauvioletter Niederschlag: Polypropylen

Verseifungszahl > 200

0,1 g Substanz werden mit 5 ml einer gesättigten methanolischen Hydroxylaminhydrochloridlösung, die mit 2n methanolischer Kalilauge alkalisiert ist, versetzt. Der Ansatz wird 30 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, mit 2n Salzsäure schwach angesäuert und 2-3 Tropfen Eisen(III)-chloridlösung zugegeben.

Negative Reaktion	Positive Reaktion
Keine Färbung: Polycarbonat	Rotviolette Färbung: Polyester, Polyurethan (Polyesterbasis)

Ob es sich um Polyurethan oder Polyester handelt, kann durch den Nachweis von Stickstoff entschieden werden.
Dazu werden 20-50 mg Substanz mit etwa 0,1 g Kalium in einem Glührörchen vorsichtig geschmolzen und dann auf Rotglut erhitzt. Nach dem Erkalten werden 2 ml Methanol zugegeben, das

Ganze in 15 ml Wasser aufgenommen und filtriert. 2 ml des Filtrats werden mit 2-3 Tropfen einer 10 %igen Eisen(II)-sulfatlösung versetzt, alkalisiert und 1 Minute zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 2-3 Tropfen einer 10 %igen Eisen(III)-chloridlösung zugegeben und mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert.

Negative Reaktion	Positive Reaktion
Keine Fällung: Polyester	Blaue Fällung: Polyurethan

Polyurethan

1 g Substanz und 25 ml 80 %ige Hydrazinhydratlösung werden 1 Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Ist nach 1 Stunde die Hydrazinolyse nicht beendet, werden die Probestückchen in dem Ansatz mechanisch zerkleinert und die Reaktion wird weitere 2 Stunden fortgesetzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abgenutscht und nach Umkristallisation aus Aethanol 80 % bei 80° getrocknet. Das Hydrazid wird durch Schmelzpunkt (siehe S. 38) und Rf-Wert (siehe S. 39) charakterisiert. Das Filtrat der Hydrazinolyse wird 5mal mit je 30 ml warmem Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Benzolauszüge werden am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand aus Aethanol 80 % umkristallisiert.
Schmelzpunkte siehe Seite 48, Rf-Werte Seite 49.
Die Alkoholkomponente wird mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie aus dem mit Benzol ausgeschüttelten Filtrat der Hydrazinolyse nachgewiesen (siehe Seite 49).

Polyester

Die hydrolytische Spaltung von Polyester und der Nachweis der beiden Spaltprodukte werden in analoger Weise wie die der Polyurethane durchgeführt.

Polycarbonat

0,5 g Substanz werden mit 30 ml 2n absolut aethanolischer Kalilauge 3 Stunden bei Siedetemperatur verseift. Der Niederschlag wird abfiltriert und in zwei Teile geteilt. Ein Teil wird im Reagenzglas mit verdünnter Schwefelsäure übergossen. Die dabei entstehenden Gase werden in eine gesättigte Bariumhydroxidlösung geleitet, wobei ein weißer Niederschlag von Bariumcarbonat ausfällt. Der Rest des Niederschlages wird in Aethanol aufgeschlämmt, zum Sieden erhitzt und filtriert. Die beim Erkalten ausfallenden Kristalle werden aus verd. Essigsäure umkristallisiert und durch ihren Schmelzpunkt und Rf-Wert charakterisiert (siehe S. 44 und 45).

2.6. Zusammenfassung

Kunststoffe als Behälter- und Packmaterial für Medikamente und Chemikalien haben in den letzten Jahren immer größere Bedeutung erlangt. Kenntnisse ihrer Eigenschaften und ihres analytischen Verhaltens sind daher für die Apothekenpraxis von Bedeutung.
Für sechs pharmazeutisch interessierende Kunststoffe wurden Analysenmethoden ausgearbeitet, die ohne großen apparativen Aufwand durchführbar sind. Dabei werden für die Zuordnung zu dem jeweiligen Kunststofftyp etwa 1,5 g, für die Charakterisierung der einzelnen Komponenten zusätzlich 1,0 g Substanz benötigt.
Mit Polyaethylen können keine charakteristischen chemischen Abbaureaktionen durchgeführt werden. Die Analytik dieses Kunststoffes bleibt auf physikalische Methoden beschränkt.
Polypropylen wird auf Grund seiner Methylgruppen analytisch erfaßt. Die durch oxidativen Abbau gebildete Essigsäure wird mit Lanthannitrat nachgewiesen.
Polyvinylchlorid ist durch sein Heteroatom gekennzeichnet. Durch eine Lösung von Kaliumhydroxid in Isobutanol gelingt es, Chlorwasserstoff so weit abzuspalten, daß der Chloridgehalt des dehydrohalogenierten Kunststoffes bis auf einen geringen Rest von 16 % absinkt. Die abgespaltene Salzsäure wird auf übliche Weise nachgewiesen.
Polyester, Polyurethane und Polycarbonat werden durch Verseifung in ihre Komponenten zerlegt und durch geeignete Methoden charakterisiert.
Polycarbonat ist sowohl mit wäßrigem als auch mit alkoholischem Alkali spaltbar. Kohlendioxid wird durch Überleiten in eine gesättigte Lösung von Bariumhydroxid nachgewiesen, das Phenol wird auf Grund seines Schmelzpunktes und mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie charakterisiert.
Zur Spaltung von Polyester erweist sich die Hydrazinolyse

als schnellste und einfachste Methode. Die Hydrazide der Dicarbonsäuren werden durch ihre Schmelzpunkte und dünnschichtchromatographisch identifiziert.
Die Alkoholkomponente wird einmal nach Veresterung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid und zum anderen direkt aus dem Filtrat der Hydrazinolyse dünnschichtchromatographisch nachgewiesen.
Zum Abbau von Polyurethanen auf Polyesterbasis wird ebenfalls mit Vorteil die Hydrazinolyse herangezogen. Abtrennung und Identifizierung der Dicarbonsäuren wird wie bei Polyester durchgeführt.
Der Nachweis der Alkoholkomponente gelingt nur durch Dünnschichtchromatographie aus dem Filtrat der Hydrazinolyse.
Die Aminkomponente wird einmal durch Benzolextraktion isoliert und auf Grund ihres Schmelzpunktes identifiziert, andererseits ist sie auch direkt aus dem Filtrat der Hydrazinolyse dünnschichtchromatographisch erfaßbar.

Auf Grund der schlechten Reaktivität der einzelnen Makromoleküle können die angegebenen Reaktionszeiten nicht wesentlich verkürzt werden. Das schließt allerdings nicht aus, daß in einzelnen Fällen die Reaktion schon vor Ablauf der angegebenen Zeit beendet sein kann.

3. Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden mit dem "Kofler-Heiztischmikroskop" der Firma Reichert bestimmt und unkorrigiert angegeben.

Dünnschichtchromatographie

Zur Auffindung geeigneter Fließmittel wurden Objektträger, im übrigen die Desaga Grundausrüstung benutzt.
Zur Bereitung von 5 Platten (20x20 cm) wurden 30 g Kieselgel HF_{254} "Merck" mit 65 ml Wasser zu einer Suspension angeschüttelt und in bekannter Weise auf die Platten geschichtet. Die Platten wurden etwa 5 Stunden an der Luft getrocknet. Die Laufstrecke betrug, wenn nicht anders angegeben, 10 cm. Verwendet wurden die Fließmittel I - IX; die angegebenen Verhältnisse sind Volumenverhältnisse.

I	: Aethanol 96 %, Wasser, Ammoniak 25 %	100 + 12 + 16
II	: Isopropanol, Essigester, Ammoniak 25 %	65 + 15 + 20
III	: Aceton, Chloroform, Ammoniak 25 %	85 + 15 + 15
IV	: Aceton, Ammoniak 25 %	90 + 10
V	: Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester	20 + 60 + 30
VI	: Benzol, Petroläther, Essigester	45 + 45 + 25
VII	: Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Ammoniak 25 %	70 + 20 + 10 + 3
VIII	: Chloroform, Äther	80 + 20
IX	: n-Propanol, Aethanol	70 + 30
X	: Dioxan, Petroläther	75 + 25

Zur Sichtbarmachung der Substanzen diente UV-Licht und folgende Detektionsmittel:

a. Bromkresolgrün-Sprühlösung: 0,04 g Bromkresolgrün wurden in 100 ml 96 % Aethanol gelöst. Die Lösung wurde mit 0,1 n Natronlauge bis zur eben auftretenden Blaufärbung versetzt.

b. Ammoniakalische Silbernitratlösung: Es wurde eine 5 % Silbernitratlösung in verdünntem Ammoniak benutzt.

c. Permanganatlösung: Es wurde eine wäßrige 0,5 %ige Lösung von Kaliumpermanganat in 2n NaOH benutzt.

d. Vanillin-Schwefelsäure: 3 g Vanillin wurden in 100 ml Schwefelsäure 90 % gelöst. Zu der Lösung wurde 1 ml Aethanol 96 % gegeben.

e. 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung: 1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurde in 100 ml 2n Salzsäure gelöst. Nach dem Erkalten wurde filtriert.

f. Eisen(III)-chloridlösung: Es wurde eine 5 % Eisen(III)-chloridlösung in n Salzsäure benutzt.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden in den mikroanalytischen Laboratorien Beetz, Kronach, Bernhardt, Mühlheim/Ruhr, und im Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Tübingen durchgeführt.

Ultra-Violett-Absorptionsspektroskopie

Die Messungen erfolgten in einem Beckman DB Spektralphotometer mit Quarz-Küvetten von 10 mm Schichtdicke in Tetrahydrofuran.

Infrarot-Absorptionsspektroskopie

Die Spektren wurden in einem Beckman Spektrophotometer IR-8 in KBr-Preßlingen bzw. in Chloroformlösung aufgenommen.

1. Bestimmung der Löslichkeit

In einem 50 ml Enghals-Erlenmeyerkolben wurde zu 100 mg Substanz 20 ml des jeweiligen Lösungsmittels gegeben. Das Gemisch wurde 10 Minuten bei Raumtemperatur kräftig gerührt. War der Kunststoff klar gelöst, galt der Versuch als beendet, anderenfalls wurde zum Sieden erhitzt und weitere 5 Minuten in der Siedehitze gerührt. War die Substanz gelöst, erhielt das Lösungsmittel die Bewertung "sehr gut". War noch keine Lösung eingetreten, wurde der Versuch unter den gleichen Bedingungen um 25 Minuten verlängert. Bei klarer Lösung der Probe erhielt das Lösungsmittel die Bewertung "gut"; anderenfalls hatte es für den betreffenden Kunststoff "ungenügende" Lösungseigenschaften.
Bei den jeweils gelösten Proben wurde anschließend beobachtet, ob der Kunststoff nach Abkühlen auf Raumtemperatur innerhalb von 24 Stunden wieder ausfiel. War dies der Fall, wurde es in der Tabelle mit + gekennzeichnet.

2. Verhalten beim trockenen Erhitzen

100 mg Substanz wurden in einem Mikroreagenzglas auf kleiner Flamme eines Bunsenbrenners vorsichtig erhitzt. Dabei wurden Sinnesprüfungen der entstehenden Schwaden gemacht und deren Reaktion mit Universal Indikatorpapier geprüft.

3. Verhalten in offener Flamme

100 mg Substanz wurden auf einer Spatelspitze in der Sparflamme eines Bunsenbrenners vorsichtig erhitzt. Nachdem der Kunststoff geschmolzen war, wurde er entzündet und sein Ver-

halten beobachtet.

4. Dichtebestimmung

Pyknometermethode

Es wurden jeweils 4 Wägungen durchgeführt.
1. Pyknometer A
2. Pyknometer gefüllt mit Wasser B
3. Pyknometer mit Probe C
4. Pyknometer mit Probe und Wasser D

Zunächst wurde das Pyknometer allein gewogen. Darauf wurde mit Wasser aufgefüllt, der Schliffstopfen mit leichtem Druck aufgesetzt und das aus der Kapillare austretende Wasser abgetupft. Nach der Wägung wurden 2 - 3 g in das getrocknete Pyknometer genau eingewogen. Es wurde nochmals mit Wasser aufgefüllt und das Ganze zur Wägung gebracht.
Die Dichte wurde nach folgender Formel ausgerechnet:

$$d = \frac{(C - A)\, d_F}{(B - A) - (D - C)}$$

$d_F = 1$, da mit Wasser gearbeitet wurde.

Schwebemethode

Als spezifisch leichtere Flüssigkeit diente Aethanol 96 %, als spezifisch schwerere Flüssigkeit Wasser.
Zu einer Vorlage von 50 ml Aethanol 96 % und ca. 1 - 2 g Probe wurde unter leichtem Rühren aus einer Bürette Wasser zugegeben, bis die ersten Probestückchen zu schweben begannen. Die Flüssigkeit wurde auf 20° temperiert und nötigenfalls weiter mit Wasser versetzt, bis sich der überwiegende Teil der Probestückchen in der Schwebe befand. Aus einer Eichkurve konnten dem Wasserverbrauch entsprechend die jeweiligen Dichten entnommen werden. (Abb. 27).

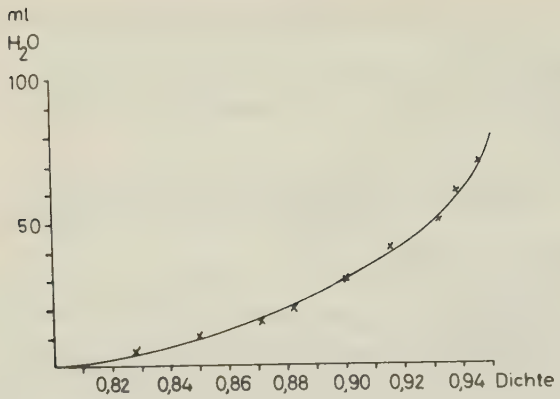


Abb. 27:
Eichkurve

Aufstellung der Eichkurve.

Zu 50 ml Aethanol 96 % wurden jeweils 5 bzw. 10 ml Wasser aus einer Bürette unter Umrühren zugegeben. Nach Temperierung auf 20° wurde die Dichte des Flüssigkeitsgemisches mit der Mohr-Westphalschen Waage ermittelt.

5. Allgemeine Vorbehandlung der Kunststoffe

2 - 3 g des betreffenden Kunststoffes wurden in etwa der zehnfachen Menge eines entsprechenden Lösungsmittels meist in der Siedehitze gelöst. Beim Ausfällen der Substanzen wurden je nach Art des Kunststoffes und des Lösungsmittels zwei verschiedene Wege eingeschlagen.

A. Zu der noch heißen Lösung wurde unter Rühren soviel Aethanol 96 % zugegeben, bis der Kunststoff ausfiel. Nach beendeter Fällung wurde der Ansatz zum Sieden erhitzt, kräftig gerührt und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei von Zeit zu Zeit umgeschüttelt wurde.

B. Die noch heiße Lösung wurde unter ständigem Rühren langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

Nachdem die Ansätze Raumtemperatur erreicht hatten, wurden bei beiden Verfahren die Niederschläge abgenutscht, gründlich mit Aethanol gewaschen und bei 80° getrocknet.

Die umgefällten Polymere wurden anschließend noch jeweils 3 Stunden mit Äther und Alkohol im Soxhlet extrahiert.

6. C-Methylgruppenoxidation im Sauerstoffstrom

500 mg Substanz und 6 g CrO_3 wurden mit 40 ml Wasser versetzt. Zu diesem Gemisch wurde unter Kühlung 20 ml konz. Schwefelsäure gegeben. In einem 100 ml Dreihalskolben, der mit einem Rückflußkühler, einem Rührer und einem Einleitungsrohr versehen war, wurde das Ganze unter ständigem Rühren 5 Stunden am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dabei wurde ein ständiger Sauerstoffstrom von 30 - 40 Blasen in der Minute durch die Mischung geleitet.
Nach Abbruch der Reaktion wurde unter Kühlung tropfenweise verdünnte Hydrazinhydratlösung hinzugefügt, bis sich die Lösung eben grün färbte. Darauf wurde ebenfalls unter Kühlung mit 5n Natronlauge abgestumpft und mit Phosphorsäure wieder angesäuert. Von dem so behandelten Ansatz wurden 20 ml in eine graduierte Vorlage abdestilliert.

7. C-Methylgruppenoxidation im Bombenrohr.

Zu einem Gemisch von 500 mg Substanz, 6 g CrO_3 und 40 ml Wasser wurden unter Kühlung tropfenweise 20 ml konz. Schwefelsäure gegeben. Der Ansatz wurde in einem Bombenrohr, das von einem Eisenmantel geschützt war, im Trockenschrank 5 Stunden auf 150° erhitzt. Zwischendurch wurde das Rohr in Abständen von 30 Minuten vorsichtig einige Male hin und her geschwenkt. Bevor das Bombenrohr nach abgebrochener Reaktion geöffnet werden konnte, mußte es auf 0° abgekühlt werden. Hiernach wurde wie unter 6. verfahren.

8. Nachweis der Essigsäure

2 ml des Destillats wurden mit 1 ml einer 10 %igen Lanthannitratlösung und 1 ml einer 0,1n Jodlösung versetzt, das Gemisch mit 1 ml konz. Ammoniak ammoniakalisiert und 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Eine blauviolette Fällung zeigte Essigsäure an.

9. Dehydrohalogenierung

2 g Kaliumhydroxid wurden in einem 50 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und Rührwerk unter ständigem Rühren und geringer Wärmezufuhr in 10 ml Isobutanol gelöst. Zu der heißen Lösung wurden 100 mg PVC gegeben, das zuvor nach Verfahren B (siehe S. 26) umgefällt war. Das gesamte Reaktionsgemisch wurde 10 Stunden bei einer Temperatur von 105-110° unter Rückfluß erhitzt. Nach Abbruch der Reaktion wurde der dunkelrote Rückstand abgenutscht, mit heißem Wasser chloridfrei gewaschen und bei 80° getrocknet.

Cl-Gehalt Ausgangssubstanz	Cl-Gehalt Dehydrochl. Substanz
56,3 %	16,2 %

Ein leichtes und leuchtend gelbes Dehydrohalogenierungsprodukt wurde erhalten, als PVC zunächst in wenig THF gelöst und dann die Reaktion nach der oben angegebenen Methode durchgeführt wurde. Cl-Gehalt 2,6 %.
Lösliche Dehydrohalogenierungsprodukte entstanden durch Behandlung mit 0,1n KOH, wobei die Reaktionszeiten bis auf 1 Stunde ausgedehnt wurden.

10. Baeyer'sche Probe auf Doppelbindungen

Wenige mg des mit 0,1n KOH behandelten PVC wurden mit 2 ml Aceton aufgeschlämmt und im Wasserbad 20 Minuten erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Filtrat tropfenweise mit einer 0,1 %-igen $KMnO_4$-Lösung versetzt. Nach einigen Minuten trat bei

leichtem Erwärmen eine Entfärbung auf, wobei unter Gelbbraunfärbung Braunstein ausfiel.
Als Vergleich diente eine analog durchgeführte Reaktion mit nicht behandeltem PVC, bei der nach 30 Minuten noch keine Entfärbung eingetreten war.

11. Hydroxamsäurenachweis

100 mg Substanz, die zuvor nach B. (siehe S. 26) umgefällt wurden, wurden mit 5 ml einer gesättigten methanolischen Hydroxylaminhydrochloridlösung versetzt und mit 2n Kalilauge alkalisiert. Das Gemisch wurde ca. 30 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde vom nicht umgesetzten Kunststoff abfiltriert, das Filtrat mit 2n HCl angesäuert und mit 2 - 3 Tropfen einer Eisen(III)-chloridlösung versetzt. Eine intensive rotviolette Färbung zeigte Polyester an.

12. Verseifen von Polyester mit wäßriger KOH

500 mg Polyester (Terephthalsäureglykolester) und 30 ml 2n KOH wurden in einem 100 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Kühler und Rührer bis zur Lösung des Kunststoffes erhitzt.

a. Abtrennung der Säurekomponente

Die noch heiße Lösung wurde mit konz. HCl angesäuert. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wurde der entstandene Niederschlag abgenutscht und mit warmem Wasser gewaschen. Zur Umkristallisation wurde in ca. 600 ml stark verdünnter NaOH gelöst und zum Sieden erhitzt. Darauf wurde in der Siedehitze mit so viel verdünnter HCl versetzt, daß sich der dadurch entstandene Niederschlag gerade noch wieder löste. Nach dem Erkalten wurde abgenutscht und bei 80° getrocknet. Schmp. 300° (Sublimation).

DC: Adsorbens Kieselgel HF
Rf 0,98, Fließmittel I
Detektion: nach dem Trocknen Besprühen mit Bromkresolgrün.

Aus einer Vergleichslösung, die aus jeweils 30 ml 2n KOH und 100 mg der jeweiligen Dicarbonsäure hergestellt wurde, konnten diese nach Ansäuern mit HCl mit Äther extrahiert werden.

b. Abtrennung der Alkoholkomponente und Darstellung des des 3,5-DNB-Esters

10 ml des nach Abtrennung der Terephthalsäure erhaltenen Filtrats wurden mit 1,2 g KOH versetzt. Zu dieser etwa 2n alkalischen Lösung wurde eine 10 %ige benzolische Lösung von 3,5-Dinitrobenzoylchlorid gegeben. Das Gemisch wurde 10 Minuten kräftig geschüttelt. Der 3,5-DNB-Ester, der sich zwischen der benzolischen und der wäßrigen Phase angesammelt hatte, wurde abgenutscht, mit Wasser gründlich gewaschen, aus n-Propanol umkristallisiert und bei 80° getrocknet.
Schmp. 172°.

$C_{16}H_{10}N_4$ (450,3) Ber.: C 42,68 H 2,24 N 12,44
Gef.: C 42,35 H 2,41 N 12,15

DC: Adsorbens Kieselgel HF
Rf 0,44, Fließmittel V
Rf 0,65, Fließmittel VI
Detektion: nach dem Trocknen Betrachten unter der UV-Lampe.

c. Darstellung der 3,5-DNB-Ester von Diaethylenglykol und Propylenglykol

Aus Vergleichslösungen, die der Verseifungslösung entsprachen, wurden auf dem gleichen Wege die 3,5-DNB-Ester von Diaethylenglykol und Propylenglykol hergestellt.

Diaethylenglykol

$C_{18}H_{14}N_4$ (494,3) Ber.: C 43,73 H 2,85 N 11,34
Gef.: C 43,98 H 3,01 N 11,15

Propylenglykol

$C_{17}H_{12}N_4$ (464,3) Ber.: C 43,97 H 2,60 N 12,07
Gef.: C 43,54 H 2,79 N 11,99

d. Darstellung der 3,5-DNB-Ester von Butandiol-1,3 und Hexandiol-1,6

Die Glykole wurden aus der Vergleichslösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit Chloroform extrahiert. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 und nach Abziehen des Extraktionsmittels am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand in 5 ml Pyridin gelöst und unter Kühlung mit 2 g 3,5-DNB-Cl versetzt. Bis zur Lösung des Säurechlorids wurde geschüttelt, anschließend eine halbe Stunde stehen gelassen. Darauf wurde das Reaktionsgemisch in verdünnte H_2SO_4 gegossen. Die ausgefallenen Ester wurden abgenutscht und mehrmals aus n-Propanol umkristallisiert.

Butandiol-1,3

$C_{18}H_{14}N_4$	(478,3)	Ber.:	C 45,20	H 2,95	N 11,71
		Gef.:	C 45,52	H 3,01	N 11,45

Hexandiol-1,6

$C_{20}H_{18}N_4$	(506,2)	Ber.:	C 47,43	H 3,56	N 11,06
		Gef.:	C 47,37	H 3,72	N 10,95

DC der DNB-Ester siehe unter 12 b und Seite 36 bis 37.

e. Oxidation mit $KMnO_4$ und anschließende Umsetzung mit 2,4-DNPH

1 ml Glykol wurden mit 10 ml einer 20 % $KMnO_4$-Lösung in 35 % H_2SO_4 versetzt. Es wurde 10 Minuten kräftig gerührt. Anschließend wurde so viel Oxalsäure zugegeben, bis die Lösung klar war.
In das Gemisch wurden 10 ml einer gesättigten Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2n HCl eingetragen. Der sofort oder nach einiger Zeit sich abscheidende Niederschlag wurde abgenutscht und aus Aethanol umkristallisiert.

f. Oxidation mit Chromsäuregemisch nach Beckmann

1 ml Glykol wurden mit 10 ml Chromsäuregemisch nach Beckmann versetzt. Es wurde 20 Minuten auf 30° erwärmt. Die anschliessende Umsetzung mit 2,4-DNPH wurde wie unter 12 e angegeben durchgeführt.

DC der Phenylhydrazone:
Adsorbens: Kieselgel HF
Fließmittel X
Detektion: Substanzen waren hellgelb gefärbt.

Chromsäuregemisch nach Beckmann
50 g $K_2Cr_2O_7$ werden in 28 ml konz. H_2SO_4 gelöst. Das Ganze wird vorsichtig in 300 ml Wasser eingetragen.

g. Acetylierung mit Acetanhydrid und Natriumacetat

1 ml Glykol, 5 ml Acetanhydrid und 500 mg geschmolzenes Natriumacetat wurden 2 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurden 60 ml kaltes Wasser zugegeben und 1 Stunde kräftig gerührt. Danach wurde 3mal mit je 50 ml Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Phase wurde 3mal mit je 50 ml einer 5 %igen Na_2CO_3-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wurde der Äther abgezogen. Zur Reinigung der Acetylierungsprodukte wurde bis zu 2mal destilliert.

h. Acetylierung mit Acetanhydrid und p-Toluolsulfonsäure

In einem Gemisch von 1 ml Glykol und 5 ml Acetanhydrid wurden 100 mg p-Toluolsulfonsäure langsam unter Erwärmen gelöst. Darauf wurde 2 Stunden auf 100° erhitzt. Weiter wurde nach 12 g verfahren.

13. Hydrazinolyse von Terephthalsäureglykolester

In einem 100 ml Rundkolben wurden 500 mg Terephthalsäureglykolester, 15 ml Hydrazinhydrat und 1 ml Aethanol 96 % 5 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt.

a. Isolierung und Nachweis von Terephthalsäurehydrazid

Der Niederschlag der Hydrazinolyse wurde abgenutscht, mit Wasser gründlich gewaschen und aus ca. 600 ml kochender verdünnter H_2SO_4 umkristallisiert. Die sich beim Erkalten abscheidenden Kristallnädeln wurden abgenutscht und nach dem Waschen getrocknet.
Schmp. oberhalb 350° (Gelbfärbung).

$C_8H_{10}N_4$	(194,1)	Ber.:	C 49,51	H 5,16	N 28,85
		Gef.:	C 49,67	H 5,10	N 28,75

DC: Adsorbens: Kieselgel HF
Rf 0,60, Fließmittel II
Detektion: nach dem Trocknen Betrachten unter der UV-Lampe; dann Besprühen mit ammoniakalischer $AgNO_3$-Lösg.

b. Darstellung der Hydrazide von Adipinsäure und Sebacinsäure

Zur Darstellung der jeweiligen Säurehydrazide wurden je 10 g des entsprechenden Diaethylesters mit 30 ml Hydrazinhydratlösung 80 % versetzt und 2 - 5 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Niederschläge wurden abgenutscht, mit Wasser gewaschen und aus 80 % Aethanol umkristallisiert. Darauf wurde bei 100° getrocknet.

Adipinsäurehydrazid

$C_6H_{14}N_4$	(174,1)	Ber.:	C 41,37	H 8,05	N 32,17
		Gef.:	C 41,42	H 8,12	N 32,05

Sebacinsäurehydrazid

$C_{10}H_{21}N_4$	(229,1)	Ber.:	C 52,37	H 9,18	N 24,45
		Gef.:	C 52,55	H 9,03	N 24,30

c. Darstellung von Phthalylhydrazid

10 g Phthalylleucin wurden mit 10 ml einer 50 %igen Hydrazinhydratlösung versetzt und etwa 2 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag wurde abgenutscht und aus Wasser umkristallisiert.

$C_8H_6N_2$ (162,1) Ber.: C 59,29 H 3,70 N 17,27
Gef.: C 59,43 H 3,75 N 17,14

d. Darstellung von Maleinsäurehydrazid

Zu 6 g Maleinsäureanhydrid und 25 ml Eisessig wurden unter ständigem Rühren tropfenweise 4 g 80 %ige Hydrazinhydratlösung gegeben. Es wurde darauf geachtet, daß die Temperatur hierbei 50° nicht überschritt. Darauf wurde das Ganze 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Niederschlag abgenutscht und aus Wasser umkristallisiert.

$C_4H_4N_2$ (112,1) Ber.: C 42,86 H 3,57 N 25,00
Gef.: C 42,71 H 3,43 N 25,13

DC der Hydrazide siehe unter 13 a und Seite 39.

e. Abtrennung der Alkoholkomponente

Das alkalische Filtrat der Hydrazinolyse wurde unter Eiskühlung tropfenweise mit konz. HCl angesäuert. Es wurde nochmals filtriert und in einem Kutscher-Steudel Halbmikroperforator 3 Stunden mit Äther perforiert. Darauf wurde die Ätherphase am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand auf 10 ml mit Wasser aufgefüllt und nach der unter 12 b angegebenen Methode mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid umgesetzt.

14. Umesterung von Terephthalsäureglykolester

a. mit Na-Methylat

500 mg Natrium wurden vorsichtig in 30 ml Methanol gelöst. Zu der heißen Lösung wurden 500 mg Terephthalsäureglykolester gegeben und der Ansatz 3 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der beim Erkalten ausgefallene Niederschlag wurde abgenutscht und aus Methanol/Wasser umkristallisiert.

b. im Bombenrohr

500 mg Polyester wurden in einem Bombenrohr von 25 mm Durchmesser und 500 mm Länge mit einer Mischung von 30 ml Methanol und 200 mg p-Toluolsulfonsäure versetzt. Das zugeschmolzene Bombenrohr wurde von einem Stahlmantel geschützt im Trockenschrank 5 Stunden auf 150° erhitzt. Dabei wurde das gesamte Rohr alle 30 Minuten vorsichtig hin und hergeschwenkt. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Rohr 30 Minuten im Kälteschrank auf - 40° gehalten, um darauf sofort vorsichtig geöffnet zu werden. Als das Reaktionsgemisch wieder Raumtemperatur erreicht hatte, wurde filtriert, der Rückstand gewaschen und aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Die Alkoholkomponente konnte bei beiden Methoden direkt aus dem Filtrat der Umesterung dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden.

DC: Adsorbens: Kieselgel HF
Rf 0,20, Fließmittel VII
Detektion: nach dem Trocknen Besprühen mit alkalischer $KMnO_4$-Lösung; Nachbehandlung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung.

15. Verseifen von Polycarbonat

a. mit alkoholischer KOH

500 mg Polycarbonat (Typ Bisphenol A) wurden mit 30 ml einer 2n absolut aethanolischen KOH 3 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Niederschlag abfiltriert. Ein Teil des Niederschlages wurde in ein Reagenzglas mit aufgesetztem Uberleitungsrohr gegeben und mit verdünnter HCl angesäuert. Das entstehende CO_2 wurde in eine Vorlage mit Barytwasser geleitet, wo es als $BaCO_3$ ausfiel.
Der andere Teil des Niederschlages wurde in Aethanol aufgeschlämmt und zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten des Filtrats fiel Bisphenol A als gelber feinkristalliner Niederschlag aus. Schmp. 155°.

DC: Adsorbens: Kieselgel HF
Rf 0,53, Fließmittel VIII
Detektion: nach dem Trocknen Besprühen mit $FeCl_3$-Lösung.

b. mit wäßriger KOH

500 mg Polycarbonat wurden mit 30 ml 2n KOH bei Siedetemperatur verseift (ca. 3 Stunden). Nach dem Erkalten wurde filtriert. Das Filtrat wurde mit konz. HCl angesäuert, wobei CO_2 nach der unter 15 a angegebenen Methode nachgewiesen wurde.
Darauf wurde 3mal mit je 30 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte wurden über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Es wurde zunächst ein gelbes Öl erhalten, das nach verschärftem Evakuieren auskristallisierte und aus verd. Essigsäure umkristallisiert wurde. Schmp. 155°.

DC wie bei 15 a.

c. Hydrazinolyse

500 mg Polycarbonat wurden mit 20 ml 80 %iger Hydrazinhydratlösung 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Die klare Lösung wurde nach dem Erkalten 3mal mit je 30 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte wurden über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt, bis eine sirupöse Flüssigkeit erhalten wurde. Diese wurde in heißer verdünnter Essigsäure gelöst. Beim Erkalten fiel ein weißer kristalliner Niederschlag aus.
Schmp. 155°.

DC wie unter 15 a.

16. Hydrazinolyse von Polyurethan

1 g Polyurethan (Vulkollan 18, 18/40, 30; Desmopan 295, 1k 1448) und 25 ml 80 %ige Hydrazinhydratlösung wurden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dabei wurde der Ansatz auf einem Magnetrührer mit großem Magneten und hoher Tourenzahl gerührt. Nach 1 Stunde war Vulkollan 18/40 hydrazinolysiert. Bei Desmopan 295 und 1k 1448 wurde die Probe nach 1 Stunde zerkleinert und weitere 2 Stunden zum Sieden erhitzt.

a. Abtrennung der Säurekomponente

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Niederschlag abgenutscht und nach Umkristallisation aus Aethanol 80 % bei 80° getrocknet.
Schmp. 183°.

DC: Adsorbens: Kieselgel HF
Rf 0,78, Fließmittel II
Detektion: nach dem Trocknen Betrachten unter der UV-Lampe, dann Besprühen mit ammoniakalischer $AgNO_3$-Lösung.

b. Abtrennung der Aminkomponente

Das Filtrat der Hydrazinolyse wurde 5mal mit je 30 ml warmem Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Benzolauszüge wurden am Rotationsverdampfer eingeengt, die auskristallisierende Substanz aus Aethanol 80 % umkristallisiert.
Bei Desmopan lk 1448 wurde nach dem Abziehen des Benzols in absolutem Aethanol aufgenommen und durch Einleiten von HCl das Diamin als Hydrochlorid gefällt.

Vulkollan 18, 18/40, 30

Schmp. 187°
DC: Adsorbens: Kieselgel HF
Rf 0,78, Fließmittel IX
Detektion: Vanillin-Schwefelsäure

Desmopan 295

Schmp. 90°
DC: Adsorbens: Kieselgel HF
Rf 0,68, Fließmittel IX
Detektion: Vanillin-Schwefelsäure

Desmopan lk 1448

Schmp. 40°, HCl-Salz 248°
DC: Adsorbens: Kieselgel HF
Rf 0,05, Fließmittel IX
Detektion: Vanillin-Schwefelsäure

c. Nachweis der Alkoholkomponente

Der Rückstand der Benzolextraktion wurde unter Eiskühlung tropfenweise mit konz. HCl angesäuert. Die Lösung (1) konnte direkt chromatographiert werden.
Außerdem wurde der azidifizierte Rückstand der Benzolextraktion in einem Halbmikroperforator nach KUTSCHER-STEUDEL 3 Stunden mit Äther perforiert. Nach Abziehen des Äthers gelang es nicht, den Alkohol mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid zu

verestern. Dagegen war es möglich, das Glykol durch direkte Chromatographie des Ätherrückstandes (2) zu charakterisieren.

DC: Adsorbens: Kieselgel HF
Rf (1 und 2) 0,20, Fließmittel VII
Detektion: nach dem Trocknen Besprühen mit alkalischer $KMnO_4$-Lösung; Nachbehandlung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin.

17. Bestimmung der Verseifungszahl

1 g Substanz wurde mit 50,0 ml 0,5n aethanolischer KOH 1 Stunde unter Rückfluß verseift. Es wurde sofort filtriert. 20 ml des Filtrats wurden noch in der Wärme mit 0,5 n HCl gegen Thymolphthalein bis zur bleibenden Entfärbung titriert. Unter den gleichen Bedingungen wurde ein Blindversuch durchgeführt.

$$\text{Verseifungszahl} = \frac{(b - a)\ 28{,}06}{e}$$

a = Verbrauch ml 0,5n HCl (Hauptversuch)
b = Verbrauch ml 0,5n HCl (Blindversuch)
e = Einwaage

18. Potentiometrische Titration

Ca. 25 ml des nach der Methylgruppenoxidation erhaltenen Filtrats (vgl. S. 65) wurden auf 30,0 ml aufgefüllt. 20,0 ml dieser Lösung wurden mit dem Potentiographen E 336 der Firma Methrohm mit 0,1n NaOH titriert.

19. Stickstoffnachweis

Ca. 30 mg Substanz wurden mit 0,1 g Kalium in einem Glührörchen vorsichtig geschmolzen und anschließend auf Rotglut erhitzt. Nach dem Erkalten wurden 2 ml Methanol zugegeben;

das Ganze wurde in 15 ml Wasser aufgenommen und filtriert. 2 ml des Filtrats wurden mit 2-3 Tropfen einer 10 %igen Eisen(II)-sulfatlösung versetzt, es wurde alkalisiert und 1 Minute zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurden 2-3 Tropfen einer 10 %igen Eisen(III)-chloridlösung zugegeben und mit verdünnter HCl schwach angesäuert. Eine blaue Fällung zeigte Stickstoff an.

Tabellarischer Anhang.

		Rf-Wert bei Fließmittel								
	Schmp.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Säuren										
Adipinsäure	152°	0,15								
-hydrazid	183°		0,78	0,65	0,89					
Maleinsäure	137°	0,09								
-hydrazid	297°		0,48	0,18	0,21					
Phthalsäure	203°	0,31								
-hydrazid	340°		0,57	0,34	0,68					
Sebacinsäure	133°	0,60								
-hydrazid	185°		0,95	0,88	0,97					
Terephthalsäure	300°	0,98								
-hydrazid	350°		0,60	0,35	0,70					
Glykole										
Aethylenglykol								0,20		
-3,5-DNB-Est.	172°					0,44	0,65			
Diaethylenglykol								0,27		
-3,5-DNB-Est.	150°					0,30	0,40			
Propylenglykol								0,44		
-3,5-DNB-Est.	146°					0,56	0,82			
Butandiol-1,3								0,61		
-3,5-DNB-Est.	132°					0,61	0,87			
Hexandiol-1,6								0,80		
-3,5-DNB-Est.	175°					0,70	0,95			
Diamine										
4,4'-Diaminodiphenylmeth.	91°									0,68
1,5-Diaminonaphthalin	187°									0,78
2,4-Diaminotoluol	99°									0,60
1,6-Diaminohexan	39°									0,05
Bisphenol A	156°								0,52	

IR-Spektren

Die IR-Spektren von Polyvinylchlorid (Abb. 28), Polyester (Abb. 31) und Polycarbonat (Abb. 30) ließen sich in KBr-Preßlingen gut aufnehmen.
Bei der üblichen Konzentration von 1 mg Substanz auf 600 mg KBr war die Auflösung nur bei Terephthalsäureglykolester zufriedenstellend. Dagegen mußte die Konzentration bei Polyvinylchlorid und Polycarbonat auf das Zehnfache erhöht werden, um zu brauchbaren Spektren zu kommen.
Die Spektren von Polyaethylen und Polypropylen zeigten auch bei erhöhter Konzentration keine hinreichende Auflösung.
Desmopan lk 1448 (Abb. 32) löste sich in der für ein Lösungsmittelspektrum üblichen Konzentration (20 mg/ 1 ml) in Chloroform.

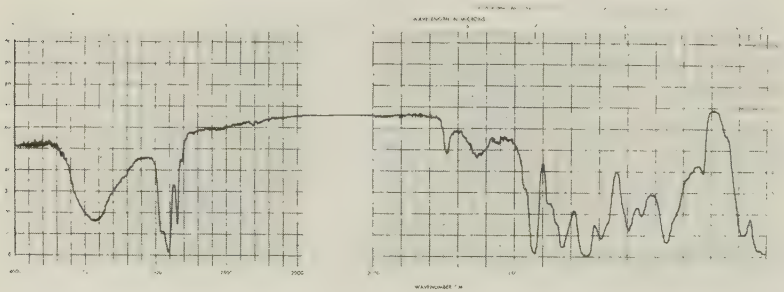


Abb. 28: IR-Spektrum von Polyvinylchlorid (KBr)

Für Polyvinylchlorid charakteristisch ist die starke Bande bei 2900 cm^{-1}, die auf CH_2-Valenzschwingungen zurückzuführen ist, sowie die Cl-Bande bei 600 cm^{-1}.

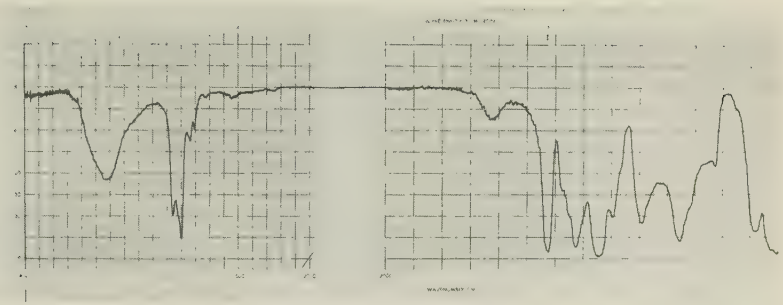


Abb. 29: IR-Spektrum von dehydrohalogeniertem PVC (KBr)

Dieselben Banden sind auch bei dem dehydrohalogenierten Produkt (Abb. 29) zu beobachten. Dagegen tritt bei normalem PVC bei 1740 cm^{-1} eine schwache Bande auf, die bei der dehydrohalogenierten Substanz nicht mehr zu sehen ist.

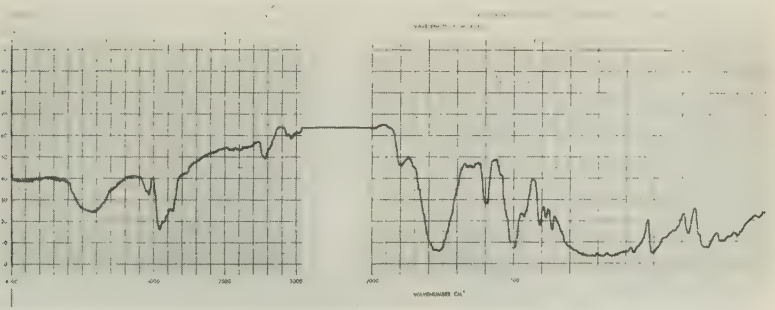


Abb. 30: IR-Spektrum von Polycarbonat (KBr)

Auf Grund der Estergruppierung zeigen Polyester und Polycarbonat eine stark ausgeprägte C=O-Valenzbande bei 1770-1720 cm^{-1}. Außerdem sind auch hier schwache CH_2- und CH_3-Valenzschwingungen bei 2950 cm^{-1} zu beobachten. Bedingt durch aromatische Komponenten in beiden Verbindungen treten schließ-

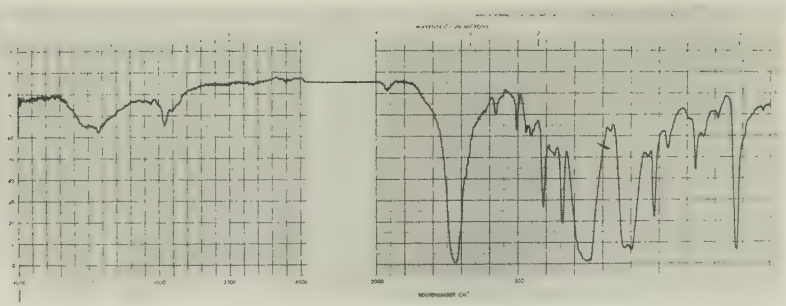


Abb. 31: IR-Spektrum von Polyester (KBr)

lich noch bei 1600 bzw. 1580 cm^{-1} Banden geringer Intensität auf, die auf C=C-Gerüstschwingungen zurückzuführen sind. Desmopan lk 1448 hat ebenfalls bei 1720 cm^{-1} eine starke Bande, die allerdings von der -NH-CO-O-Gruppierung stammen dürfte. Die mittelstarke Bande bei 1510 cm^{-1} ist auf sekundäre Amidgruppen zurückzuführen. Ferner sind auch bei diesem Kunststoff CH_2-Valenzschwingungen bei 2920 cm^{-1} zu beobachten.

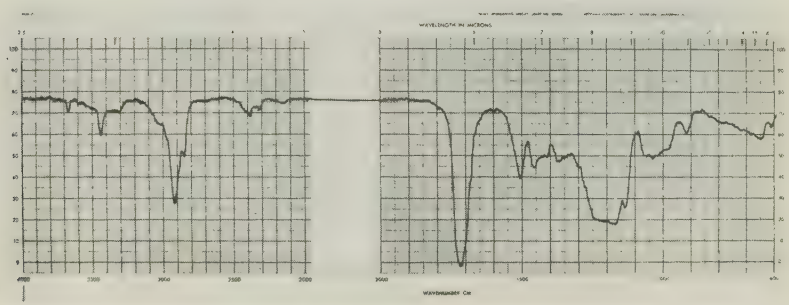


Abb. 32: IR-Spektrum von Desmopan lk 1448 ($CHCl_3$)

L e b e n s l a u f

Am 20.März 1937 wurde ich, Franz-Josef Klein, als Sohn des Kaufmanns Josef Klein und seiner Ehefrau Hedwig geb. Karls in Münster in Westfalen geboren.

Von 1944-1948 besuchte ich die Volksschule in Erle bei Dorsten und wechselte dann auf das Progymnasium in Rheinberg (Rhld.) über. Im März 1958 legte ich am Städtischen Neusprachlichen Gymnasium in Ahlen/Westf. die Reifeprüfung ab.

Nach zweijähriger Tätigkeit als Apothekerpraktikant in Gelsenkirchen bestand ich im März 1961 vor dem Prüfungsausschuß in Münster die Pharmazeutische Vorprüfung.

Im Sommersemester 1963 bekam ich einen Laborplatz im Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Westfälischen Wilhelms-Universität in Münster und legte dort im November 1966 die Pharmazeutische Prüfung ab. Von November 1966 bis Januar 1967 absolvierte ich einen Teil meiner Kandidatenzeit.

Im Februar 1967 begann ich mit der Bearbeitung der Dissertation "Zur Analytik pharmazeutisch interessierender Kunststoffe" am Pharmazeutisch-chemischen Institut der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter Leitung von Herrn Prof.Dr. H.Auterhoff, die ich im Dezember 1969 abschloß. Von Juli 1967 bis Juli 1969 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft, vom 1.September 1969 bis 31.Januar 1970 als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle tätig.

Am 19.August 1967 heiratete ich die Apothekerin Ursula van Husen.

Meine akademischen Lehrer - außer Herrn Professor Dr.H. Auterhoff - waren die Herren Professoren und Dozenten K.Arnold, E.Graf, A.Kreuzberger, J.Reisch, K.E.Schulte, G.Zinner (Pharmazie), W.Klemm, F.Micheel (Chemie), W.Baumeister, K.Mägdefrau, H.Reznik, E.Schratz (Botanik), W.Haarmann, F.Lembeck (Pharmakologie), E.Kappler (Physik), H.J.Otte (Hygiene).